

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN - IFGW
LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON - LNLS

ESPECTROSCOPIA DE MULTICOINCIDÊNCIA
APLICADA AO
ESTUDO DE MOLÉCULAS

Alexandra Mocellin

*Este exemplar corresponde a redação final da tese de Doutorado defendida pela aluna Alexandra Mocellin e aprovada pela Comissão julgadora.
17 de fevereiro de 2003 - Campinas*

*Tese apresentada ao Instituto de FÍSICA
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do Título de
DOUTORA EM CIÊNCIAS*

CO-ORIENTADOR
PROF. DR. ANTONIO R. BRITO DE CASTRO

Banca Examinadora :

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito - Orientador

Profa. Dra. Maria Cristina A. Lopes

Prof. Dr. Gerard Gerson Bezerra da Silva

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz

Prof. Dr. Richard Landers

CAMPINAS – 2002

**Pós****Instituto
de Física
Gleb Wataghin**

C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ALEXANDRA MOCELLIN – RA 945833** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 18/10/2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (Orientador do Candidato) – LNLS

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz – IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Richard Landers – IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza – IQ/UFRJ
Profa. Dra. Maria Cristina Lopes – IF/UFJF

”Não há, *a priori*, domínio ”interdito” à ciência. O que é certamente mais provável é que a ciência será cada vez menos acessível, no seu conjunto, a um único homem, e que se fará necessário inventar métodos de apresentação sintéticos cada vez mais poderosos para permitir, ao menos à alguns, visões gerais. O sábio do futuro não sonhará em possuir ainda *toda* a ciência. Não terá necessidade disso, se as construções teóricas forem assaz amplas para reduzir à sínteses acessíveis todo o essencial da ciência.”

Pierre Auger

AO MEU AMADO COMPANHEIRO, IVAN.

Agradecimentos

- Ao meu orientador Arnaldo que apesar das dificuldades pelas quais passei neste doutorado ele sempre esteve ao meu lado me dando apoio, me ensinando e me dedicando o seu precioso tempo. Gostaria de dizer que ele é um exemplo para mim de seriedade e de dedicação ao trabalho.
- À grande família LNLS muito obrigada por tudo durante tantos anos. É sempre muito bom trabalhar no LNLS, as pessoas são amigas, generosas, competentes e muito prestativas, e tudo funciona muito bem.
- *À Prof. Paul Morin, Prof. Marc Simon, Catalin, Karine, Dennis, Renaud, Nicolas et l'équipe entière du LURE, mes gratitude pour l'accueil, support et apprentissage que j'ai reçu pendant le temps que je suis passé en France. Malgré les différences que j'avais avec quelques-uns de vous je manque de tous.*
- Aos meus colegas de trabalho Lúcia, Ricardo, Emerson e André obrigada pela ajuda, pelas discussões, pela compreensão, e pelos turnos divididos nas madrugadas nas linhas de luz. And also to my Swedish colleagues; Karoline, Linda and in special Florian; it was very good to work and change experiences with you.
- To Prof. Ölle Björneholm and Prof. Stacey Sorensen from Sweden, the help and suggestions of you were very important for me.
- À todos do Centro Internacional de Física da Matéria Condensada, UnB, Brasília, ao Prof. Hugo Nazareno que quando diretor do CIFMC colocou a minha disposição toda a infra estrutura deste para eu desenvolver parte de minha tese. Ao Prof. Fernando e seus alunos, pelos almoços, discussões e bate papos.
- À todos os meus amigos de Campinas e de Brasília, sem amigos não sou ninguém. Em especial a Cibelle minha companheira de sina sempre me consolando nos momentos difíceis, ao Barreto com seu enorme coração sempre amigão e hospitaleiro e ao Thoroh pelos almoços compartilhados.
- À minha família, todos vocês são muito importante para mim.
- Ao meu querido Ivan, sempre do meu lado todos estes anos me dando a maior força.

Este trabalho foi financiado pelo CNPq, Brasil, pela FAPESP, Brasil, pelo STINT, Suécia, pelo NFR, Suécia e contou com o apoio do LNLS, Brasil, do LURE, França e do ICCMP, Brasil.

Conteúdo

Lista de Figuras	vii
Siglas	viii
Resumo	x
Abstract	xii
1 Proposta	1
2 Introdução	4
2.1 As Transições Eletrônicas	5
2.1.1 Elétrons de caroço e de valência	5
2.1.2 Fotoionização	7
2.1.3 Fotoexcitação	9
2.1.4 Medidas de Absorção	11
2.2 As Características das Transições Eletrônicas	12
2.2.1 Estrutura Eletrônica de Moléculas	12
2.2.2 Princípio de Franck-Condon	15
2.2.3 Dissociação e Pré-dissociação	16
2.2.4 Dissociação Ultra-rápida	17
2.2.5 Aproximação $Z+1$	18
2.2.6 Moléculas quase-alinhadas e o Efeito "Doppler" na Fragmentação	19
2.2.7 Energia Cinética Liberada (KER) Máxima	23
3 Técnicas Experimentais	27
3.1 Introdução	27
3.2 Radiação Síncrotron	28
3.3 Experiências de Multicoincidência	33
3.3.1 Espectrômetro por Tempo de Voo (LNLS)	38
3.3.2 Montagem EPICEA II	42
3.3.3 Coincidências Falsas e Abortadas	45
4 Estrutura Eletrônica da Molécula de Ozônio	59
4.1 Revisão abaixo do limite de ionização	60
4.2 Revisão acima do limite de ionização	61

4.3	Produção de Ozônio	67
5	Conclusão	74
	Apêndices	79
A	Artigos	79
A.1	Artigo 1	80
A.2	Artigo 2	89
A.3	Artigo 3 (<i>unpublished</i>)	95
A.4	Artigo 4 (<i>in press Chem. Phys.</i>)	125
A.5	Artigo 5	163
B	Características Técnicas dos Laboratórios Síncrotron e das Linhas de Luz.	173
B.1	LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas, Brasil	173
B.1.1	Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento de Elétrons	173
B.1.2	Linha de Luz TGM - Monocromador de grades toroidais para espectroscopia de ultravioleta de vácuo (VUV)	174
B.1.3	Linha de Luz SGM - Monocromador de grades esféricas para espectroscopia de ultravioleta de vácuo (VUV) e raios-X moles	175
B.2	LURE-Laboratório para a Utilização de Radiação Eletromagnética, Super-ACO - Paris, França.	175
B.2.1	Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento	175
B.2.2	Linha SA22	176
B.3	Acelerador MAX II - Lund, Suécia	176
B.3.1	Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento de Elétrons	176
B.3.2	Linha de luz I411 "Finnen"	177

Lista de Figuras

2.1	A estrutura eletrônica de um átomo em uma molécula ou em outros sistemas poli-atômicos pode ser dividida em níveis de caroço e níveis de valência (a). Diagrama esquemático mostrando a excitação de caroço(b), a ionização de caroço (c) e de valência (d) em átomos e moléculas. Em todos os casos o fóton é absorvido para promover o elétron para um orbital desocupado ou para o contínuo. O decaimento Auger pode ser ressonante (e, f) e não-ressonante (g). O decaimento Auger ressonante é dividido em decaimento espectador (e) e participante(f).	8
2.2	A) Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares, como o O_2 . B) Uma representação esquemática da estrutura dos orbitais moleculares σ e π ligantes e anti-ligantes (*), construídos a partir de orbitais atômicos π	14
2.3	Representação esquemática da orientação da molécula em relação ao detector. Espectros TOF para os casos 0° e 90°	22
3.1	Desenho esquemático da montagem para medidas de multico incidência no LNLS. Consiste basicamente de uma agulha para a entrada de gás, à direita de um espectrômetro por tempo de voo (TOF) para detectar os íons e à esquerda um detector do tipo MCP para detectar os elétrons.	39
3.2	Representação esquemática da experiência EPICEA II.	43
3.3	Esquema de tratamento de uma experiência ES-PEPICO de uma molécula diatômica AB, excitada na camada interna. Imagem dos elétrons no detector PSD. O espectro de elétrons correspondente a imagem no PSD. As diferentes fragmentações que podem ser obtidas segundo a energia cinética do elétron analisado. Somente os íons simplesmente ionizados supostamente estão sendo formados.	46
3.4	Vista detalhada do espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF) da experiência EPICEA II.	51
4.1	Desenho representando a molécula de ozônio.	64
4.2	Espectro de Produção Total de Íons do O1s da molécula de ozônio. Cada pico é denominado de acordo com o estado orbital excitado.	67
4.3	Representação do sistema de produção e purificação do ozônio.	68

Siglas

- **XAS** - X-ray Absorption Spectroscopy
- **XPS** - X-Ray Photoelectron Spectroscopy
- **UPS** - UltraViolet Photoelectron Spectroscopy
- **VUV** - Vacuum UltraViolet
- **EXAFS** - Extended X-ray Absorption Fine Structure
- **NEXAFS** - Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
- **TOF** - Time Of Flight
- **PEPICO** - PhotoElectron-PhotonIon-COincidence
- **PIPICO** - PhotoIon-PhotoIon-COincidence
- **RAEPICO** - Resonant Auger Electron-PhotoIon-COincidence
- **ES-PEPICO** - Energy Selected PhotoElectron-PhotonIon-COincidence
- **ES-RAEPICO** - Energy Selected Resonant Auger Electron-PhotoIon-COincidence
- **ES-AEPICO** - Energy Selected Auger Electron-PhotoIon-COincidence
- **EPICEA** - Etude de PhotoIons en Coincidence avec des Electrons Analysés
- **ZEKEPICO** - ZEro Kinetic Energy PhotoIon COincidence
- **DTA** - Double Toroidal Analyzer
- **PSD** - Position Sensitive Detector
- **FWHM** - Full Width at Half Maximum
- **CMA** - Cylindrical Mirror Analyzer
- **DES** - Deexcitation Electron Spectroscopy
- **KER** - Kinetic Energy Release

- **MCP** - Multi-Channel Plate
- **TGM** - Toroidal Grade Monochromator
- **PGM** - Plane Grade Monochromator
- **SGM** - Spherical Grade Monochromator
- **TIY** - Total Ion Yield
- **PIY** - Partial Ion Yield

Resumo

O objetivo principal desta tese é estudar os processos de foto-fragmentação seletiva de moléculas livres excitadas por radiação síncrotron usando espectroscopia de multicoincidência. Abaixo estão resumidas algumas contribuições originais e de importância deste trabalho:

1) Apresentamos pela primeira vez evidências experimentais da ocorrência de dissociação ultra-rápida na molécula de água após a excitação $O1s \rightarrow 4a_1$. Antes deste trabalho, havia na literatura uma controvérsia onde vários autores apontavam um caráter não-ligante para o orbital $4a_1$. Nosso estudo apresenta uma evidência clara do caráter anti-ligante deste orbital. Outro ponto importante foi ter apresentado um método inédito para o estudo da dissociação ultra-rápida utilizando espectroscopia de multicoincidência.

2) Apresentamos pela primeira vez um estudo comparativo dos vários canais de dissociação da molécula de ozônio utilizando a técnica de multicoincidência na faixa de 12 a 21 eV de energia do fóton.

3) Evidenciamos como o movimento nuclear no estado intermediário junto com a localização dos estados de carço pode levar à dissociação seletiva da molécula de ozônio. Nos estudos de dissociação seletiva de moléculas é apontada como altamente desejável a observação de mudanças no padrão de dissociação em função do número quântico vibracional do estado intermediário. Embora no caso do ozônio os níveis vibracionais dos vários modos normais impeçam a identificação individual de cada estado vibracional, é possível escolher um grupo destes estados vibracionais. Ao escolher diferentes grupos estamos variando a energia interna do estado intermediário. Uma das grandes contribuições desta tese foi demonstrar que para o ozônio diferentes padrões de fragmentação foram observados em função do grupo de estados vibracionais populados no estado intermediário. Isto foi interpretado como uma demonstração de que o movimento nuclear no estado intermediário cujo tempo de vida é de poucos femtossegundos pode influenciar o padrão de dissociação após a ionização de elétrons de orbitais de camada interna.

4) Utilizando uma nova estação experimental, desenvolvida no LNLS, demonstramos que mesmo para algumas moléculas poliatômicas a excitação de elétrons de orbitais de camadas internas levam ao quase-alinhamento destas moléculas. Tal alinhamento ocorre em relação à direção do vetor campo elétrico de polarização do feixe de luz síncrotron. Uma das consequências deste estudo é que um melhor conhecimento da energia cinética de quebra de algumas das ligações destas moléculas pode ser obtido. Informação da simetria local de alguns orbitais desocupados também pode ser obtida.

5) Apresentamos também um trabalho de instrumentação no analisador de elétrons utilizado nas medidas do artigo 3. Este trabalho resultou em aumento na resolução do analisador de elétrons que permitiu a realização dos estudos descritos sobre o ozônio. A

melhora na resolução foi consequência do desenvolvimento de um novo sistema de lentes eletrostáticas.

Abstract

The main purpose of this thesis is to study selective photo-fragmentation processes of free molecules excited by synchrotron radiation using multi-coincidence spectroscopy. Below are summarized some original and important contributions of this work:

1) We show for the first time experimental evidences of ultrafast dissociation in water molecule after $O1s \rightarrow 4a_1$ excitation. Before this work there was in the literature a controversy where many authors pointed to the non-bonding character of the $4a_1$ orbital. Our study present a clear evidence of the anti-bonding character of this orbital. Another important point was the presentation of a new method to study ultrafast dissociation using multi-coincidence spectroscopy.

2) We presented for the first time a study about the dissociation channels of the ozone molecule using the multi-coincidence technique between 12 and 21 eV photo excitation energy.

3) We show in a clear way how the nuclear movement in the intermediate state together with the localization of core states can lead to the selective dissociation of the ozone molecule. In the studies of selective dissociation of molecules it is desirable to observe changes in the pattern of dissociation as a function of the vibrational quantum number of the intermediate state. Although, in the case of ozone the vibrational levels of many normal modes inhibit the individual identification of each vibrational state it is possible to choose a group of this states. By selecting different groups we change the internal energy of the intermediate state. One of the main contributions of this thesis was the observation of changes in the dissociation patterns when different groups of vibrational states were populated in the intermediate state of ozone. These changes demonstrate that the nuclear movement in the intermediate state, which has lifetime of few femtoseconds, can influence the dissociation pattern after electron ionization from inner shell orbital.

4) A new experimental chamber developed at LNLS was used to demonstrate that (even for some polyatomic molecules) the excitation from inner shell orbital leads to the quasi-alignment of this excited molecules. Such alignment occurs with respect to the electric field polarization vector of the synchrotron light. One of the consequences of this study is a better knowledge of the kinetic energy released in the dissociation. The local symmetry of the unoccupied orbital of the molecules can also be obtained.

5) We presented also an instrumentation study in the electron analyzer used in the measurements of article 3. This work provided a substantial improvement of the electron analyzer resolution allowing the realization of the studies performed with ozone. The resolution achieved was due the development of a new electrostatic lens system.

Capítulo 1

Proposta

Nesta tese propomos o estudo dos processos de dissociação de moléculas de interesse ambiental usando diferentes técnicas experimentais. Nosso trabalho é especialmente focalizado sobre a molécula de ozônio, mas outras moléculas também serão estudadas. Veremos que não só um tipo de interação de fótons com as moléculas é explorado mas utilizamos os processos de excitação e ionização das moléculas em diversas bordas. Como fonte de excitação escolhemos a luz síncrotron que disponibiliza fótons desde o visível até os raios X duros com alta intensidade. Através de monocromadores podemos seleccionar a energia dos fótons com uma resolução adequada a estes estudos e ainda variar esta energia continuamente, dentro das possibilidades do monocromador, a passos muito pequenos (tipicamente em nosso caso da ordem de 0.1 eV ou menos). Utilizamos a radiação síncrotron na faixa do ultravioleta e raios X moles que varia de aproximadamente 10 a 1000 eV . Tal escolha se deve ao fato da energia de ligação dos elétrons nos átomos que compõem as moléculas estudadas estar nesta faixa de energia dos fótons. Em muitos dos estudos realizamos excitações ou ionizações em níveis de camadas internas das moléculas que depois decaem e se o estado final é repulsivo elas se dissociam. Usando espectrômetros de elétrons e íons coletamos estes produtos do decaimento e da dissociação. Estes espectros nos fornecem muitas informações sobre as características dos estados envolvidos, a dinâmica de fragmentação das moléculas, a quantidade, os tipos e as cargas dos íons formados.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 faremos uma revisão dos processos de excitação ressonantes e não ressonantes e dos de ionização. Estes processos podem ser realizados em vários níveis dentro da molécula, como por exemplo no caroço $1s$ ou na valência, atingindo os orbitais moleculares mais externos. A parte experimental desta tese é descrita no capítulo 3, onde a radiação síncrotron e as técnicas de multico incidência são apresentadas. As medidas foram feitas em três laboratórios síncrotron: o LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, Brasil, onde utilizamos as linhas TGM e SGM; o LURE- Laboratório para a Utilização de Radiação Eletromagnética, em Orsay, França, linha SA22; e o MAX II - Laboratório Nacional da Suécia, em Lund, Suécia, linha I411, para mais detalhes sobre os laboratórios e linhas veja seção 3.2 e apêndice B. Os dois espectrômetros usados são descritos em detalhe: o espectrômetro por tempo de voo construído na UnB- Universidade de Brasília, e o EPI-CEA II, que é composto de um espectrômetro por tempo de voo e de um analisador de elétrons, construído no LURE. O capítulo 4 é reservado à descrição da molécula de ozônio, da sua composição e geometria, da estrutura eletrônica e uma breve descrição da enorme quantidade de trabalhos publicados sobre esta molécula na região abaixo da ionização (<12 eV) e o pequeno número acima desta região que é onde esta tese se encaixa. As conclusões do nosso trabalho serão apresentadas no capítulo 5. No apêndice A, serão apresentados os artigos publicados durante este trabalho de tese: 1) O primeiro é sobre a molécula de água (H_2O) e sua molécula deuterada (D_2O) excitadas no caroço interno para estados anti-ligantes dissociativos, e mostra a presença de dissociação ultra-rápida para esta ressonância. 2) A molécula de ozônio ionizada na valência com fótons de 12 a 21 eV é mostrada em seguida. Determinamos quais fragmentos são produzidos e sua abundância nesta região. Caracterizamos além disso alguns estados eletrônicos da molécula ionizada. 3) Fragmentação da molécula de ozônio ionizada no nível de caroço, que apresentou uma seletividade de dissociação em função do sítio ionizado, oxigênio central ou terminal, de-

vido a uma elongação da ligação próxima do sítio ionizado no estado intermediário. 4) Evidenciamos o efeito da polarização da luz síncrotron na dinâmica de fragmentação de moléculas livres. Medimos as moléculas de N_2 , ácido fórmico e metacrilato de metila, estas moléculas estão em ordem crescente de tamanho e as utilizamos para mostrar que mesmo para moléculas relativamente grandes o efeito de quasi-alinhamento das moléculas excitadas devido à polarização linear da luz incidente ainda está presente. Mostramos ainda que dentro da mesma molécula a intensidade do efeito varia de fragmento para fragmento. 5) E por último apresentamos as mudanças feitas nas lentes eletrostáticas do analisador de elétrons utilizado nas medidas do artigo 3. Este trabalho permitiu uma melhora substancial da resolução do analisador de elétrons com o desenvolvimento de um novo conjunto de lentes eletrostáticas. No apêndice B, são apresentadas informações técnicas sobre os anéis de armazenamento e as linhas de luz usadas no desenvolvimento desta tese.

Gostaríamos de frisar que os resultados obtidos nesta tese estão todos apresentados nos artigos, apêndice A, e por isso não estão traduzidos e explicados nos outros capítulos. Talvez este estilo fuja do padrão usual de teses mas achamos que o trabalho estaria melhor apresentado desta forma e que seria desnecessário descrever uma segunda vez, em português, todos os detalhes incluídos nos artigos.

Capítulo 2

Introdução

Os elétrons de moléculas e átomos quando interagem com a radiação síncrotron podem sofrer excitações para orbitais desocupados ou virtuais. Se a energia do fóton for suficiente eles também podem ser arrancados das moléculas com certa energia cinética deixando-as ionizadas. Estes elétrons excitados podem ser tanto de níveis de caroço altamente localizados ou de níveis de valência que têm maior participação na ligação química das moléculas. O átomo excitado ou ionizado fica um tempo num estado altamente instável antes que ocorra o decaimento de outro elétron com energia de ligação menor que irá preencher a vacância deixada. O elétron pode decair irradiando um fóton com energia característica da transição dos níveis (fluorescência) ou pode decair emitindo um elétron Auger. Nos decaimentos tratados nesta tese este elétron pertence a um orbital de valência. O mais provável é que após o decaimento Auger a molécula esteja em um estado altamente repulsivo levando à fragmentação da molécula. Outra possibilidade é que em competição com o decaimento eletrônico e durante o tempo de vida do estado excitado, o movimento nuclear na molécula leve à quebra de uma determinada ligação química originando fragmentos neutros além de outros simplesmente ou duplamente ionizados.

Neste capítulo serão descritos os processos físico-químicos envolvidos na dinâmica de fragmentação desde a excitação ou a ionização, a relaxação até a dissociação da molécula.

2.1 As Transições Eletrônicas

2.1.1 Elétrons de caroço e de valência

A estrutura eletrônica de um átomo em um molécula ou em outros sistemas poli-atômicos pode ser dividida em níveis de caroço e níveis de valência, Fig.2.1a. Os níveis de valência são formados pelos elétrons nos orbitais mais externos, mais afastados do núcleo, ou seja menores energias de ligação. Nos átomos estes orbitais são denominados orbitais atômicos. Nas moléculas, os níveis de valência de átomos vizinhos se sobrepõem para formarem os orbitais moleculares, e tornam-se delocalizados sobre toda a molécula. Estes orbitais moleculares formam as ligações químicas.

Os níveis de caroço são os orbitais mais internos do átomo, e têm energias de ligação maiores. Em uma primeira aproximação, as energias de ionização de caroço são insensíveis as ligações entre os átomos por que eles estão muito bem ligados ao núcleo e a extensão espacial dos orbitais é muito pequena para serem afetados pelas mudanças que acompanham a formação da ligações. Então, as energias de ionização do caroço são características do átomo individual mais do que da molécula. Experimentalmente, pequenas mudanças nas energias de ligação são detectadas devido ao ambiente químico em que estes átomos estão inseridos dentro da molécula. Por exemplo, a molécula de ozônio (ver artigo A.3), formada apenas por átomos de oxigênio. No espectro de fotoelétrons detectamos dois picos separados de 4.7 eV, um correspondendo ao oxigênio central (energia de ligação maior) e o outro aos oxigênios terminais (energia de ligação menor). Esta inequivalência dos átomos resulta em dois picos com intensidades de razão teórica de 2:1. Observações como estas podem ser usadas para se obter informações importantes sobre a presença de átomos quimicamente inequivalentes de mesmo elemento, ou em outros termos átomos de mesmo elemento localizados em sítios quimicamente diferentes. A escolha da energia do fóton permite assim excitar de maneira seletiva um dado sítio

atômico dentro da molécula, graças às diferenças existentes entre os limites de ionização dos átomos de natureza diferente, ou mesmo idêntica quando colocados em ambientes químicos diferentes. Esta seletividade é chamada de *seletividade de sítio*.

No caso da excitação de nível interno para um estado eletrônico discreto abaixo do limite de ionização correspondente, a natureza do orbital (simetria, carácter químico) para o qual o elétron é promovido tem papel importante. Assim, podemos falar de uma *seletividade de simetria* quando o interesse é estritamente na natureza das transições eletrônicas, a análise em energia cintica dos elétrons é importante para se obter informação sobre os estados eletrônicos finais. Ou de uma *seletividade de ligação*, onde o elétron de caroço é excitado para um estado fortemente repulsivo e o interesse é na dissociação da molécula.

Se um elétron de caroço é excitado para um orbital desocupado (fotoexcitação ressonante), ou removido do átomo (fotoionização), uma vacância no caroço é criada. O sistema está num estado altamente excitado que decairá depois de algum tempo, τ_i . Este processo de decaimento é muito rápido, da ordem de alguns fentossegundos (fs ou $10^{-15}s$) ou menos, para estes níveis com uma vacância na camada interna estudados por espectroscopia de ultra-violeta do vácuo. O tempo de vida pode ser calculado a partir de medidas experimentais da largura natural em energia das linhas espectrais. A partir deste valor aplica-se o princípio de incerteza de Heisenberg segundo o qual a energia do estado não pode ser exatamente determinada e a largura das linhas que são observadas no espectro está relacionada com o tempo de vida, τ_i , de um estado i , por

$$\Gamma_i \approx \frac{\hbar}{2\tau_i} \quad (2.1)$$

O processo de decaimento, para moléculas ou átomos de número atômico pequeno, consiste em um elétron de valência que decai para preencher a vacância no orbital

de caroço. O excesso de energia no decaimento será liberado através da emissão de fótons com a energia característica da transição (fluorescência) ou fazendo um decaimento não-radiativo consistindo na emissão de um elétron Auger de um orbital de valência. O decaimento de vacâncias de caroço de elementos leves é dominado pelo decaimento Auger, sendo a probabilidade de ocorrer um decaimento Auger até 1000 vezes maior que a fluorescência. O decaimento Auger deixará o sistema num estado duplamente ou simplesmente ionizado dependendo se o sistema inicialmente foi ionizado ou excitado, respectivamente.

2.1.2 Fotoionização

Quando um fóton de energia $h\nu$ é absorvido por um átomo ou molécula a estrutura eletrônica destes se modificará para adicionar esta energia. Se a energia do fóton é maior que a energia de ligação dos elétrons no sistema, um elétron pode ser arrancado deixando o sistema, A , em um estado simplesmente ionizado, ver Fig.2.1c e d:



Pela lei de conservação de energia, a energia cinética, E_k , do elétron emitido é dada por:

$$E_k = h\nu - (E_f - E_i) = h\nu - E_b \quad (2.3)$$

onde E_i e E_f são a energia total do sistema no seu estado inicial, A , e no estado final, A^+ , respectivamente. A energia cinética do elétron emitido depende desta diferença de energia entre os estados inicial e final que é chamada de energia de ligação, E_b . Portanto, medindo-se a energia cinética do elétron emitido pode-se obter informações sobre a estrutura eletrônica do sistema. O que se observa não é o estado inicial ou final do sistema mas a transição de um para o outro.

No processo de fotoionização, o elétron pode ser emitido de diferentes níveis de energia do sistema. Pode-se distinguir a ionização de elétrons nos níveis de caroço (artigo

A.3) e nos níveis de valência (artigo A.2). Os elétrons de valência, por estarem nos níveis mais externos dos átomos e moléculas, têm energia de ligação menor.

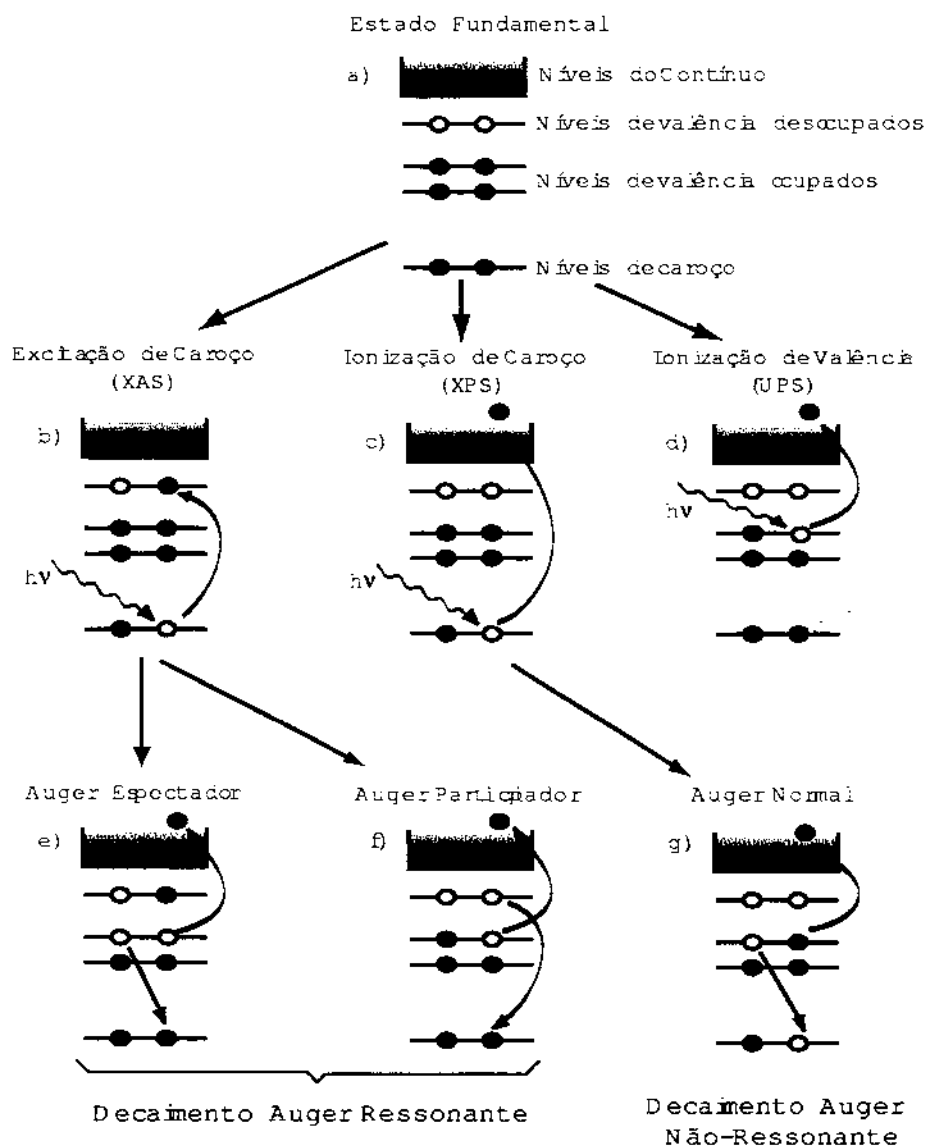


Figura 2.1: A estrutura eletrônica de um átomo em uma molécula ou em outros sistemas poli-atômicos pode ser dividida em níveis de caroço e níveis de valência (a). Diagrama esquemático mostrando a excitação de caroço (b), a ionização de caroço (c) e de valência (d) em átomos e moléculas. Em todos os casos o fóton é absorvido para promover o elétron para um orbital desocupado ou para o contínuo. O decaimento Auger pode ser ressonante (e, f) e não-ressonante (g). O decaimento Auger ressonante é dividido em decaimento espectador (e) e participador (f).

Após o processo de fotoionização a vacância formada no orbital de camada interna

é preenchida através do processo Auger normal chamado também de decaimento **Auger Não-Ressonante**. Em outras palavras, quando um elétron é ionizado, um outro elétron do sistema decai preenchendo a vacância e um segundo elétron é emitido deixando o sistema num estado duplamente ionizado com duas vacâncias, e um elétron Auger no contínuo, levando o excesso de energia na forma de energia cinética, ver Fig. 2.1. Da Eq.2.2:



onde a energia cinética do elétron Auger é dada pela diferença de energia do estado ionizado no caroço (1 vacância) e o estado final (2 vacâncias). Assim, o fragmento de molécula na ionização fica no mínimo duplamente ionizado. A emissão simultânea (*shake-off*) ou posterior de um ou mais elétrons (*decaimento Auger em cascata*) é igualmente possível.

2.1.3 Fotoexcitação

Para certas energias dos fótons é possível que a molécula ou o átomo não sejam ionizados, mas ao invés disso após absorver um fóton ocorrerá a excitação de um elétron de um orbital ocupado para um orbital de valência desocupado ou parcialmente ocupado. Com isso, um estado excitado neutro é criado, ver Fig. 2.1b,



onde o * representa que o estado está excitado. Neste processo de transição ressonante para estados excitados de átomos e moléculas fica evidente a importância da sintonia de frequências da radiação síncrotron.

A seção de choque para a fotoabsorção tanto no processo de excitação quanto no de ionização é descrita pela aproximação de dipolo elétrico e portanto, é governada

pelo operador de dipolo elétrico. A probabilidade de ionização é maior perto do limite de ionização em questão.

Como na fotoionização aqui também o processo de decaimento Auger é importante. Este processo para o caso da excitação é um **decaimento Auger ressonante**, ver Fig. 2.1e e f.

O processo de decaimento Auger ressonante pode ser descrito da seguinte forma:



onde a energia cinética do elétron Auger ressonante é dada pela diferença em energia do estado excitado no caroço e o estado final simplesmente ionizado. Este decaimento é também chamado de auto-ionização, e seu estudo é chamado de Espectroscopia de Deexcitação (DES) ou Espectroscopia Auger Ressonante.

Os processos de decaimento Auger ressonantes e não-ressonantes, ambos tem sua seção de choque dependente do potencial de Coulomb do sistema, e portanto o decaimento é descrito pelo operador de Coulomb.

O decaimento Auger ressonante, na aproximação de partícula independente, pode ser classificado de **participador** (Fig.2.1f) ou **espectador** (Fig.2.1e) dependendo do comportamento do elétron excitado. Se o elétron excitado participa do decaimento, preenchendo a vacância de caroço, então ele é dito decaimento participador, deixando o estado final com uma vacância de valência. A situação em que o elétron excitado permanece no mesmo orbital e o decaimento ocorre via outro elétron de valência do sistema, é chamado de decaimento espectador e deixa o sistema em um estado final de duas vacância e uma partícula.

O mesmo estado final pode ser alcançado tanto pelo processo Auger ressonante (ver Fig.2.1e e f) quanto pela fotoionização direta da valência (ver Fig.2.1d). As diferenças

aparecem é na seção de choque para os dois processos, que será dependente da energia de excitação no caso ressonante, e para as moléculas o perfil vibracional será diferente no caso não-ressonante do ressonante devido à presença do estado intermediário excitado no caroço.

É importante observar que todos os processos foram explicados usando o modelo de duas etapas onde primeiro a excitação é feita e depois o decaimento ocorre como uma segunda etapa. Isso nem sempre é verdadeiro, por exemplo no caso especial de decaimento Auger ressonante, chamado efeito Auger-Raman ressonante, o modelo de espalhamento em uma etapa é mais apropriado.

Inúmeros estudos de processos envolvendo a transferência dinâmica de cargas, os efeitos de blindagem, o efeito do movimento nuclear nas moléculas poli-atômicas, o efeito Auger-Raman ressonante, etc, são demonstrações da riqueza de informações fornecidas pela espectroscopia Auger ressonante.

2.1.4 Medidas de Absorção

Para certas energias de fótons um elétron pode ser excitado para um orbital de valência desocupado ou ionizado do sistema, e então um fóton é absorvido no processo. Para descobrir a energia exata do fóton a ser usada nos processos é necessário a medida de um espectro de absorção em que a intensidade de absorção é medida em função da energia do fóton, a chamada Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). Quando um fóton é absorvido no processo de fotoexcitação os orbitais desocupados são sondados e isto resulta num máximo de ressonância no espectro de XAS normalmente chamado de Absorção de Raios X de estrutura fina próximo da borda (NEXAFS) [1]. Geralmente a atenuação do feixe de fótons não é medida diretamente mas sim a produção total ou parcial de elétrons ou íons. No máximo de uma ressonância haverá um aumento correspondente na seção de choque do processo de decaimento Auger ressonante e variando-se a energia do

fóton e contando todos os elétrons emitidos (produção total), ou aqueles emitidos numa região de energia cinética selecionada (produção parcial), um espectro de absorção pode ser obtido. Da mesma forma pode-se medir a produção total ou parcial de íons pois a produção de íons também aumentará no máximo de ressonância. Um exemplo de espectro de produção total de íons pode ser visto na Fig. 2 do artigo A.1. É importante notar que para a absorção de um fóton mais de um elétron ou íon podem ser produzidos. Desta forma as intensidades no espectro de produção total de íon ou de elétron podem diferir daquela do NEXAFS.

2.2 As Características das Transições Eletrônicas

Os núcleos em uma molécula estão sujeitos a diferentes forças depois de sofrer uma transição eletrônica, e a molécula vibrar e depois se dissociar. A estrutura vibracional resultante pode ser resolvida para amostras gasosas, mas em um líquido ou sólido as estruturas aparecem juntas e resultam em uma banda larga e quase sem estruturas. Os espectros eletrônicos de moléculas gasosas são bem complicados mas muito ricos em informação.

2.2.1 Estrutura Eletrônica de Moléculas

Os conceitos desenvolvidos para átomos, particularmente aqueles de orbitais, podem ser estendidos para a descrição da estrutura eletrônica de moléculas. Há duas teorias principais em mecânica quântica para a estrutura eletrônica de moléculas. Na teoria VB (*valence-bond theory*) o ponto de partida é o conceito de compartilhamento do par de elétrons. Essa teoria introduz os conceitos de ligações σ e π , emparelhamento de spins, e hibridização que são largamente usados em química. Na teoria de orbital molecular (*MO theory*) o conceito de orbital atômico é estendido para os orbitais moleculares, que é uma função de onda que se espalha sobre todos os átomos na molécula. Essa teoria tem sido

mais desenvolvida do que a anterior e tem uma linguagem que é amplamente usada nas discussões modernas sobre ligação. Essa teoria é baseada na Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) onde um orbital molecular pode ser escrito como uma combinação de orbitais atômicos:

$$\psi_{mol} = \sum_i c_i \phi_i, \quad (2.7)$$

onde c_i são os pesos dos orbitais atômicos ocupados ou desocupados, ϕ_i . Os coeficientes c_i podem ser determinados usando cálculos auto-consistentes (*SC-self consistent*). Estes cálculos podem demandar grande esforço computacional, principalmente se a molécula tem mais de dois átomos o que implica que ela pode deixar de ser linear, e o tamanho das ligações entre os núcleos e os ângulos de ligação devem ser determinados.

Os orbitais de caroço das moléculas normalmente mantêm seu carácter atômico e então a notação de orbital atômico, $s, p, d, f \dots$ é mantida. Já, os orbitais de valência não são localizados em um átomo particular e devem ser descritos como orbitais moleculares de natureza ligante ou anti-ligante. A formação dos orbitais moleculares para a molécula diatômica O_2 pode ser vista na Fig. 2.2. Para molécula diatômicas, um orbital molecular com simetria cilíndrica ao redor do eixo que liga os núcleos, é chamado de orbital σ . Este orbital tem momento angular orbital zero ao redor do eixo internuclear. Os orbitais σ podem ser formados também por orbitais atômicos p_z , sendo o eixo z na direção de ligação dos dois núcleos. Os orbitais atômicos p_x e p_y são perpendiculares ao eixo inter-nuclear e vão se sobrepor para formar os orbitais moleculares π . Um orbital π se parece com um orbital p , quando visto ao longo do eixo da molécula, e tem uma unidade de momento angular orbital ao redor do eixo inter-nuclear.

Todas as teorias de estrutura molecular partem da mesma simplificação. A equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio, então não existe uma solução exata para moléculas por que a mais simples delas H_2^+

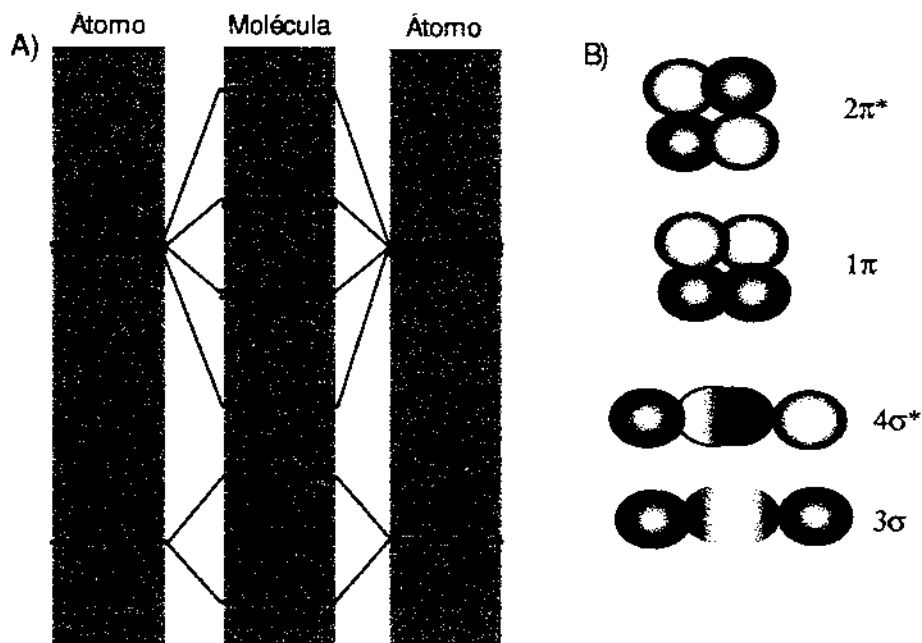


Figura 2.2: A) Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares, como o O_2 . B) Uma representação esquemática da estrutura dos orbitais moleculares σ e π ligantes e anti-ligantes (*), construídos a partir de orbitais atômicos π .

consiste de três partículas, dois núcleos e um elétron. A **aproximação de Born-Oppenheimer** [2, 3] é portanto adotada, a qual parte do princípio que os núcleos sendo muito mais pesados do que um elétron se movem consideravelmente mais lentos, e podem ser tratados como estacionários quando os elétrons se movem relativamente a eles. Isso significa que para resolver a equação de Schrödinger para os elétrons do sistema, os núcleos podem ser considerados fixos a uma separação arbitrária $\mathbf{R}$. O mesmo vale para calcular as funções de onda nucleares, onde os núcleos podem ser considerados movendo-se num campo médio de elétrons. Então, a função de onda pode ser escrita como funções de onda separadas para os elétrons e para os núcleos,

$$\Psi_{mol}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_n) = \psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_n) \cdot \phi_{nuc}(\mathbf{R}_n), \quad (2.8)$$

onde Ψ_{mol} é a função de onda molecular total descrita em termos das coordenadas eletrônicas e nucleares, $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{R}_n$, respectivamente. ψ_{el} e ϕ_{nuc} são as funções de onda

eletrônica e nuclear separadas. Para achar a função de onda nuclear é preciso resolver a equação de Schrödinger para o núcleo que é função da energia total eletrônica do sistema. Isso significa, que quando os núcleos vibram ocorre uma mudança na energia total dos elétrons. A resolução da equação de Schrödinger nuclear fornecerá as energias e as funções de onda para os estados vibracionais. Para resolver essa equação uma boa aproximação para os estados ligados é o potencial do oscilador harmônico, mas uma descrição melhor é obtida para as curvas e superfícies de potencial utilizando-se o potencial de Morse, que inclui termos não-harmônicos.

$$V(R) = D_e(1 - \exp^{-\alpha(R-R_e)})^2 \quad (2.9)$$

onde D_e é a profundidade do poço de potencial, R_e a separação de equilíbrio dos núcleos e α é um parâmetro relacionado a curvatura do poço. O potencial de Morse leva em consideração tanto a natureza atrativa quanto a repulsiva do potencial. As energias vibracionais que são soluções são dadas por:

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega - (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega x_e \quad (2.10)$$

onde o primeiro termo da equação é solução para o potencial harmônico e o segundo para o não-harmônico, onde ωx_e é uma constante não-harmônica.

2.2.2 Princípio de Franck-Condon

De acordo com o Princípio de Franck-Condon a transição vibracional mais intensa é aquela do estado vibracional fundamental para o estado vibracional posicionado verticalmente acima dele. Daí surge a expressão *transição vertical*. Antes da absorção, a molécula está no estado vibracional mais baixo do seu estado eletrônico fundamental, então a posição mais provável dos núcleos é a separação de equilíbrio, R_e . Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, a transição eletrônica tem maiores chances de acontecer quando os

núcleos têm esta separação. Transições para outros níveis também ocorrem mas com uma intensidade menor. As intensidades vibracionais observadas nos espectros são proporcionais ao módulo elevado ao quadrado das integrais de sobreposição (*overlap integral*), $|S(v_f, v_i)|^2$, entre os estados vibracionais dos estados eletrônicos final e inicial. $|S(v_f, v_i)|^2$ são chamados de fatores de Franck-Condon.

A chamada região de Franck-Condon é representada por um retângulo centralizado em R_e no qual a largura é definida pela função de onda do estado vibracional fundamental e a altura engloba todos os estados eletrônicos finais. As interações sucessivas dentro desta região estimulará as progressões vibracionais no estado eletrônico final.

2.2.3 Dissociação e Pré-dissociação

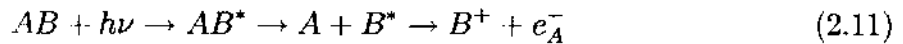
Uma molécula excitada eletronicamente pode se **dissociar**, quebrar as ligações. O começo da dissociação pode ser detectado em um espectro de absorção, observando-se o término, em uma certa energia, da estrutura vibracional de uma banda eletrônica. A absorção tem a forma de uma banda contínua acima deste limite, chamado **limite de dissociação**. Localizar os limites de dissociação é uma boa maneira de determinar a energia de dissociação de uma ligação.

Em alguns casos, a estrutura vibracional desaparece mas recomeça para energias mais altas. Isso significa que neste intervalo pode ocorrer a dissociação da molécula, o que chamamos de **pré-dissociação**. Quando a molécula é excitada para um nível vibracional, seus elétrons podem sofrer uma reorganização que resulta em sofrer uma **conversão interna**, uma conversão sem emissão de radiação para um outro estado de mesma multiplicidade. Uma conversão interna ocorre mais facilmente no ponto de intersecção de duas curvas de energia potencial, porque ali a geometria dos núcleos dos dois estados é a mesma. O estado para o qual a molécula se converte pode ser dissociativo, ocorrendo a

pré-dissociação da molécula. Quando o fóton incidente tem energia suficiente para excitar a molécula para um nível vibracional acima da intersecção, a conversão interna não ocorre (os núcleos não têm a mesma geometria). Por consequência, os níveis retornam a apresentar energias vibracionais bem definidas.

2.2.4 Dissociação Ultra-rápida

A relaxação eletrônica de uma molécula após ter um de seus elétrons de camada interna excitados é um processo extremamente rápido que acontece numa escala de tempo da ordem de fentossegundos. Para certos sistemas porém o movimento nuclear pode ocorrer em competição com o decaimento eletrônico. Em alguns casos este movimento nuclear pode mesmo ser suficiente para levar a dissociação da molécula. Para que haja este movimento nuclear em competição com o decaimento eletrônico algumas condições necessárias mas não suficientes devem ser preenchidas: (1) o tempo de vida do estado excitado deve ser longo para que movimento nuclear ocorra de forma substancial, (2) o mesmo deve ter uma superfície de potencial repulsiva dentro da zona de Franck-Condon. No caso em que há dissociação ultra-rápida o processo pode ser descrito em duas etapas: dissociação neutra da molécula, seguida da relaxação Auger do fragmento contendo o sítio absorvedor. Em inúmeras situações experimentais, casos intermediários onde a relaxação nuclear e a relaxação eletrônica estão em competição podem ser encontrados.



A primeira evidência experimental de um processo de dissociação mais rápido que a relaxação Auger, foi publicado em 1986 por P. Morin e I. Nenner [4], onde eles estudaram por espectroscopia de elétrons a molécula HBr excitada na camada interna. Em 1993, Z. F. Liu et al. [5] em experiência com melhor resolução revelou além dos picos atômicos finos já descobertos no trabalho de P. Morin e I. Nenner também outros picos

de intensidade mais fraca e muito mais largos. Estes picos foram atribuídos a relaxação Auger espectador molecular do HBr^+ , provando haver uma competição, numa escala de tempo bem curta, entre as vias de relaxação atômica e molecular. Esta competição tem um carácter estatístico. De fato, dentro de uma ótima aproximação, a densidade de probabilidade de relaxação Auger é proporcional a $e^{-t/\tau}$, que é dependente da duração de vida do estado intermediário com a vacância de caroço τ , e da natureza da superfície de potencial do estado intermediário $V(\mathbf{R})$, onde $\mathbf{R}$ designa o conjunto de coordenadas nucleares da molécula. O ponto chave é que a relaxação Auger não acontece em um tempo fixo ou a um $\mathbf{R}$ fixo para todas as moléculas, mas segundo uma distribuição de tempo e portanto segundo uma distribuição de $\mathbf{R}$.

A principal atividade do nosso grupo é o estudo da fragmentação de moléculas usando técnicas de multi-coincidência. Apesar destas técnicas não serem diretamente sensíveis a processos muito rápidos, podemos obter, baseados em estudos comparativos de moléculas isotopicamente substituídas, informação sobre a dinâmica de fentossegundos de processos de foto-fragmentação. Um exemplo, é o estudo da molécula de H_2O e D_2O excitada no orbital $O1s$ que é apresentado no artigo A.1.

2.2.5 Aproximação Z+1

Quando um elétron de caroço de um átomo com Z elétrons é removido os elétrons de valência estarão momentaneamente num potencial nuclear que é menos blindado pelo elétrons próximos do núcleo. Ou seja, quando um elétron da camada K é arrancado os elétrons nas outras camadas podem responder rapidamente à vacância K positiva encolhendo seus orbitais adiabaticamente. As mudanças no potencial são similares a adicionar mais uma carga elétrica positiva no núcleo que equivalente a substituir o átomo com Z elétrons pelo próximo elemento da tabela periódica com $Z+1$ elétrons, por isso o nome $Z+1$ para esta aproximação. Portanto, as posições relativas dos níveis de energia assim

como a composição dos orbitais de valência e de Rydberg de ambos os sistemas, e as propriedades moleculares derivadas deles, são bem similares. Então um átomo de nitrogênio ionizado no caroço terá os níveis de energia similares aos do átomo de oxigênio se um elétron da camada mais externa do oxigênio for ionizado para ter a mesma ocupação na valência. Da mesma forma, podemos aplicar esta aproximação às moléculas. A molécula de nitrogênio, N_2 , ionizada no caroço é então equivalente a NO com o elétron de valência mais externo ionizado.

A aproximação $Z+1$ [6, 7] ou a aproximação de caroço equivalente, é usada para descobrir qualitativamente a natureza de um estado excitado, quando um elétron de caroço é excitado para um nível de valência desocupado. O efeito desta excitação na estrutura dos elétrons de valência pode ser entendido quando se conhece as curvas de potencial do átomo com $Z+1$ elétrons. A vantagem deste modelo é evitar cálculos extensivos para se obter os estados excitados da camada K de moléculas grandes. Esta aproximação tem sido aplicada com bastante sucesso em sistemas metálicos e moleculares [8, 9].

2.2.6 Moléculas quase-alinhadas e o Efeito "Doppler" na Fragmentação

As propriedades de alinhamento das moléculas e o efeito Doppler têm várias aplicações interessantes. Um exemplo, é a Observação experimental na molécula O_2 [10, 11, 12] da separação das linhas Auger devido ao efeito Doppler nos elétrons emitidos depois da dissociação ultra-rápida. Este efeito aparece porque a velocidade do fragmento excitado no caroço é adicionada ou subtraída da velocidade do elétron Auger emitido após a dissociação da molécula, resultando no desdobramento das linhas Auger do espectro de elétrons. Então, o quase-alinhamento das moléculas O_2 produzindo átomos movendo-se na direção ou oposto ao detector é crucial nestes experimentos. Uma medida precisa da energia cinética liberada dos átomos no estado de caroço excitado, $O1s \rightarrow \sigma^*$, pode ser

obtida com este método. Como trabalhamos com a detecção de íons ao invés de elétrons, estamos interessados em usar as propriedades de quase-alinhamento e efeito Doppler para os íons. O efeito Doppler que usamos aqui tem uma conotação diferente do que no caso dos elétrons onde há uma soma ou subtração das velocidades dos fragmentos com a dos elétrons, e para os íons usaremos somente o fato de os fragmentos serem produzidos na direção ou opostos ao detector produzindo assim uma variação no tempo de detecção dos íons.

Muitos estudos experimentais em moléculas livres são feitos em moléculas orientadas randômicamente, e a situação de alinhamento perfeito pode parecer pouco realístico. É possível, no entanto, se aproximar disso. A radiação síncrotron linearmente polarizada, entre outras técnicas, pode oferecer a possibilidade de se excitar seletivamente as moléculas orientadas "corretamente". Por simplicidade, somente a excitação inicial do estado de caroço $1s$ para orbitais do tipo σ^* e π^* do estado final será considerada. Como a excitação é governada pelas regras de seleção de dipolo, estas são as únicas componentes que devem ser consideradas. Para a radiação polarizada linearmente, a probabilidade de excitação é governada pelo elemento de matriz de transição [1]:

$$P \propto |E \cdot \langle f | r | i \rangle|^2 \quad (2.12)$$

Onde E é o vetor campo elétrico e $\langle f | r | i \rangle$ é o elemento de matriz de transição entre o estado final $\langle f |$ e o inicial $| i \rangle$. O estado inicial pode ser descrito pelo orbital $1s$ esfericamente simétrico. Devido ao caráter local deste orbital, somente as componentes de valência do átomo excitado dominam a avaliação do elemento de matriz. Estes argumentos simplificam a Eq. 2.12 para:

$$P_\theta \propto \cos^2 \theta \quad (2.13)$$

Se θ for o ângulo entre o vetor campo elétrico e o vetor apontando ao longo da maior amplitude do orbital do estado final. Então, P_θ é a medida da probabilidade de foto-excitação por molécula a uma certa orientação relativa ao vetor E . Isso significa, que as moléculas terão maior probabilidade de serem excitadas quando, para uma excitação $1s \rightarrow \sigma^*$ o vetor E estiver alinhado paralelamente ao eixo de ligação da molécula e quando, para $1s \rightarrow \pi^*$ o vetor E estiver alinhado perpendicularmente a este eixo.

Vamos começar com o caso mais simples de moléculas perfeitamente alinhadas. Considere uma molécula AB, que foi excitada para um estado dissociativo, ver Fig. 2.3. Duas possíveis orientações da molécula são mostradas. Uma boa aproximação é assumir que quando a molécula se quebra seus fragmentos são ejetados na direção do eixo de ligação da molécula ou seja a molécula não tem tempo de rodar, a qual é chamada de aproximação de recuo axial. A medida do tempo de voo dos fragmentos pode ser feita em duas posições, paralela (0°) ou perpendicular (90°) à direção de dissociação, ver Fig. 2.3. Para a molécula de cima, o fragmento A está indo para longe do detector a 0° , mas ele pode igualmente ir na direção do detector como indicado para a molécula de baixo. O resultado é uma separação dos picos de TOF em duas componentes com uma separação de Δt , como indicado no espectro esquemático a 0° na Fig. 2.3. Se o fragmento for medido perpendicularmente a direção de dissociação o espectro TOF terá somente um pico posicionado em t , isto é no tempo médio dos dois picos observados a 0° , como indicado pelo esquema do espectro a 90° na Fig. 2.3.

O efeito "Doppler" aliado ao quasi-alinhamento das moléculas pode ser usado para demonstrar como a excitação de caroço por radiação síncrotron linearmente polarizada sonda a simetria local dos orbitais moleculares. E também, informação mais precisa sobre a energia cinética liberada (KER) na quebra da molécula pode ser obtida. Esta KER será refletida no tempo de voo dos fragmentos de acordo com:

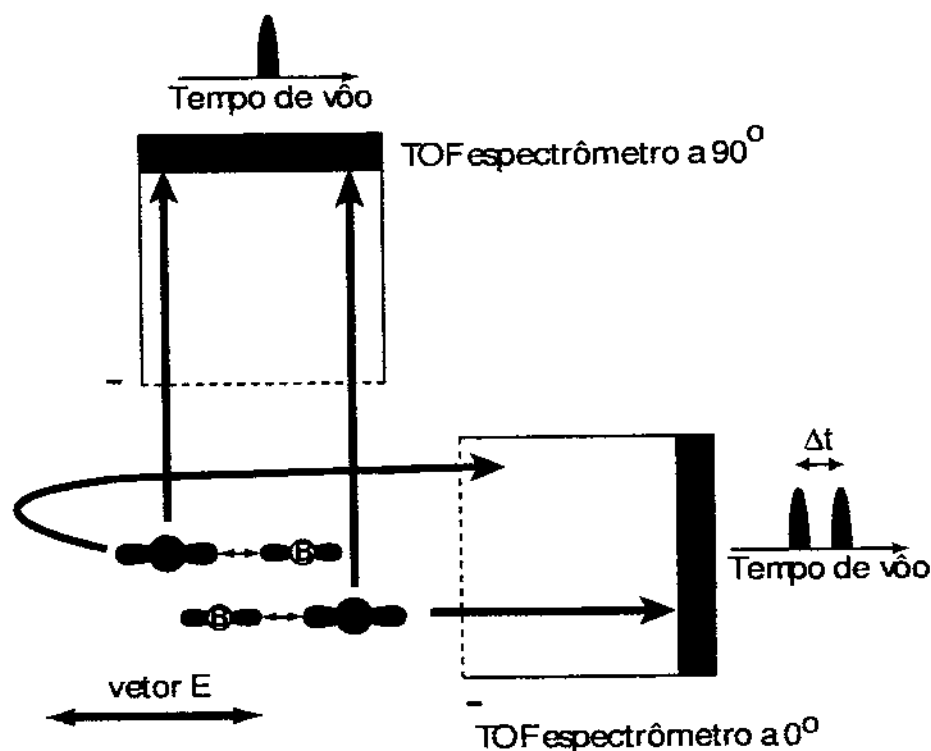


Figura 2.3: Representação esquemática da orientação da molécula em relação ao detector. Espectros TOF para os casos 0° e 90°.

$$t = t_0 + k |p| \cos \phi \quad (2.14)$$

onde t_0 é proporcional a razão da massa pela carga de um dado íon inicialmente em repouso. O momento linear, p , do íon projetado na direção do detector TOF é dado por $|p| \cos \phi$. A constante k é proporcional ao campo de extração aplicado na região de ionização. Da equação 2.14 temos que:

$$\Delta t \approx k \sqrt{2(KER)m} \quad (2.15)$$

Esta fórmula mostra que a KER é proporcional a largura do pico de TOF de um dado fragmento.

2.2.7 Energia Cinética Liberada (KER) Máxima

A energia cinética liberada máxima dos fragmentos foram estimadas, nesta tese, das larguras das linhas de tempo de voo medidas, fazendo-se o uso de funções Gaussianas para ajustar os picos. Estas larguras não foram determinadas na base do pico, o que daria a KER máxima, mas a 10% do máximo do respectivo pico para evitar com isso distorções de várias origens como devido ao ruído de fundo. Pode-se estimar e corrigir a influência na largura dos picos de TOF devido a efeitos de alargamento instrumental e Doppler termal pela largura do pico do íon parente, que é o íon da molécula inteira sem dissociação e consequentemente sem KER. O alargamento instrumental é devido a resolução temporal da eletrônica de aquisição de dados e o alargamento Doppler termal é devido ao tamanho da região de interação dos fótons com as moléculas e as direção das velocidades *térmicas* das moléculas dando origem a um distribuição dos tempos de voo de íons liberados com a mesma energia cinética.

Este método de medir a largura a 10% foi comparado com energias cinéticas máximas teóricas obtidas de simulações dos picos de tempo de voo por Ankerhold *et al.*[13] e mostram que os valores obtidos com o método experimental dão resultados de precisão moderada. Os fatores que interferem na precisão dos resultados são: (1) Para distinguir entre os vários canais o espectrômetro é otimizado para a detecção de todos os íons, o que requer um campo elétrico de extração bem forte causando assim um estreitamento dos picos de tempo de voo. (2) A energia cinética liberada máxima é proporcional ao quadrado da largura de linha. (3) Os íons de carga, q_i , maior têm picos relativamente mais estreitos e as larguras são multiplicadas por q_i^2 para se obter as energias pois $k \approx 1/q_i e E_s$ na Eq. 2.15. (4) A determinação das larguras a 10% do pico leva a uma subestimação das KER máximas. Note que as razões que restringem a precisão na determinação das energias dadas acima se aplicam, em um grau maior ou menor, a todos os experimentos de tempo

de vôo que investiguem decaimentos moleculares entre duas ou mais partículas carregadas. A consequência é que energias observadas e calculadas podem ser comparadas em um nível de precisão moderada.

Bibliografia

- [1] J. Sthör, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science n. 25 (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique I et II*, Hermann éditeurs des sciences et des arts, 1998.
- [3] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Sixth edition, Oxford University Press, 1998.
- [4] P. Morin, I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1913.
- [5] Z. F. Liu, G. M. Bancroft, K.H. Tan, M. Schachter, Phys. Rev. A 48, R4019 (1993).
- [6] B. Johansson, N. Mårtensson, Phys. Rev. B 21, 4427 (1980).
- [7] C. T. Chen, Y. Ma, F. Sette, Phys. Rev. A 40, 6737 (1989).
- [8] A. Koch, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 161, 169 (1992).
- [9] Y. Ma, C. T. Chen, G. Megis, K. Randall, F. Sette, Phys. Rev. A 44, 1848 (1991).
- [10] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, , I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M.N. Piancastelli, S. Svensson, S.L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, Phys. Rev. Lett. 84, 2826 (2000).
- [11] F. Gel'mukhanov, H. Ågren, P. Salek, Phys. Rev. A, 57, 2511 (1998).
- [12] O. Björneholm, J. Chem. Phys. 115, 4139 (2001).

-
- [13] U. Ankerhold, B. Esser, F. von Busch, J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. 30, 1207 (1997).

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Introdução

Este capítulo é dedicado à descrição completa dos equipamentos experimentais usados para obter os resultados apresentados nesta tese. Basicamente, para fazer os experimentos aqui descritos três equipamentos são necessários. Primeiro uma fonte de luz, segundo uma linha de luz e terceiro uma estação experimental onde os espectrômetros de íons e elétrons e a entrada de gases são montados. Hoje em dia, a fonte de excitação com as propriedades mais adequadas para os estudos apresentados nesta tese é a radiação síncrotron. A característica principal desta radiação é poder utilizar de forma contínua uma grande faixa de comprimentos de onda e também fornecer todo o espectro de radiação desde o visível até os raios X.

Para detectar os elétrons e íons usamos a técnica de multicoincidência que permite determinar a dinâmica e os canais de dissociação em diferentes moléculas. Os padrões de fragmentação da molécula de ozônio foram estudados após ionização de elétrons na camada de valência, usando-se a técnica chamada "PhotoElectron PhotoIon Coincidence" (PEPICO) para descobrir os diferentes canais de dissociação e identificá-los aos seus estados eletrônicos. Esta mesma molécula foi estudada após ionização de elétrons do nível de caroço O1s, com a técnica "Energy Selected PhotoElectron PhotoIon Coincidence" (ES-PEPICO) onde ficou evidenciada uma dissociação seletiva de sítio dependendo do

átomo ionizado. Tal processo foi explicado como devido, em grande parte, ao movimento nuclear no estado intermediário. A molécula de água foi estudada com a técnica PEPICO após a excitação ressonante de elétrons do nível de caroço, O1s, para um estado anti-ligante repulsivo que leva à dissociação da molécula em um tempo muito curto, da ordem do tempo de vida do buraco do caroço. As moléculas de nitrogênio, ácido fórmico e metacrilato de metila foram estudadas com PEPICO a 0 e 90 graus com relação ao vetor de polarização da luz. Este estudo serviu para demonstrar como a excitação de caroço por radiação síncrotron linearmente polarizada pode ser usada para medir a simetria local dos orbitais moleculares. Estes trabalhos descritos acima são para dar uma idéia dos inúmeros parâmetros e efeitos que podem ser estudados em diversas moléculas sejam elas pequenas ou grandes.

3.2 Radiação Síncrotron

Historicamente, a luz síncrotron foi observada pela primeira vez em 1947 [1], desde esta época até hoje muitos avanços foram feitos. No começo, foi utilizada somente em experimentos de física de partículas. Em 1960 e começo de 70 a luz foi usada no modo *parasítico*, a chamada *primeira geração*. Em meados dos anos 70 suas propriedades únicas e seu valor começaram a ser apreciados e fontes dedicadas totalmente a experimentos com luz síncrotron foram construídas. Estes laboratórios em que a maior parte da luz é produzida por ímãs de dipolo são chamados de fontes de *segunda geração*. Laboratórios de luz síncrotron que utilizam *dispositivos de inserção, como onduladores e wigglers*, e tem um feixe de elétrons de alto brilho (pequeno, altamente colimado) são chamados de fontes de *terceira geração*.

Elétrons acelerados próximos a velocidade da luz ($v/c \lesssim 1$) circulam no anel de armazenamento e quando suas trajetórias são curvadas pelo campo magnético dos dispositivos magnéticos eles emitem radiação eletromagnética. O intenso feixe de luz é

emitido em um cone bem estreito na direção de propagação dos elétrons. O ângulo de abertura deste cone é dado aproximadamente por $2\gamma^{-1}$ onde

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} \quad (3.1)$$

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

Outro parâmetro importante do anel de armazenamento é a potência total radiada, P_{tot} .

A potência total radiada por elétron, P , é dada por

$$P = \frac{2e^2 c}{3R^2} [\beta\gamma]^4, \quad (3.2)$$

onde e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, e R é o raio de curvatura do magneto de dipolo. $\beta = (v/c)$, onde v é a velocidade do elétron e, portanto, β é bem próximo de 1. Há normalmente muitos elétrons circulando, em pacotes, no anel e é a corrente do feixe, I (em mA), que é usada como uma medida prática da potência. Portanto, podemos escrever a potência total radiada como

$$P_{tot}(kW) = 8.85 \cdot 10^{-2} \frac{E^4(GeV)}{R(m)} \cdot I(mA), \quad (3.3)$$

No LNLS os elétrons circulam com uma energia de 1.37 GeV para um raio de 2.735 m. A corrente de operação típica depois da injeção é de 175 mA. Esta potência total não é emitida em uma energia do fóton/comprimento de onda mas é espalhada sobre um largo espectro. O espectro é normalmente caracterizado pelo comprimento de onda crítico que é bem próximo do comprimento de onda mínimo do espectro. O comprimento de onda crítico, λ_c , é dado por

$$\lambda_c = \frac{4\pi R}{3\gamma^3} \quad (3.4)$$

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

Até aqui nós consideramos somente radiação síncrotron produzida por ímãs de dipolo no anel de armazenamento. Existem dois tipos principais de dispositivos, *wigglers* e *onduladores*, que são instalados nas seções retas dos anéis de armazenamento. A idéia central é que os elétrons devem fazer um movimento senoidal, geralmente no plano do anel, emitindo radiação eletromagnética e depois continuar sua trajetória. *Wigglers* fazem os elétrons descreverem umas poucas oscilações (período longo) produzindo radiação muito similar àquela dos ímãs de dipolo. Um *ondulador* consiste de um arranjo periódico de ímãs colocados acima e abaixo do feixe de elétrons no anel de armazenamento. *Onduladores* fazem oscilações similares (período curto) às do *wiggler* mas o arranjo de magnetos é organizada de uma forma que produz a emissão coerente da radiação em cada oscilação e, portanto podem aparecer interferências construtivas e destrutivas. Esse é o princípio da geração harmônica. A concentração de toda emissão em uma linha estreita do *ondulador* cria uma luz com um brilho¹ muitas ordens de grandeza superior. Tal feixe é altamente colimado. O pico de energia pode ser sintonizado mudando-se a distância entre os pólos magnéticos.

O *ondulador* é composto de vários ímãs dispostos um ao lado do outro com inversão dos pólos(norte/sul). Quando os elétrons passam entre os ímãs do *ondulador* eles são forçados a oscilar descrevendo um movimento senoidal emitindo assim, radiação eletromagnética. Este arranjo magnético tem um período regular, λ_0 , que é a distância entre dois magnetos de mesma polarização. Os magnetos são geralmente constituídos de

¹O brilho de uma fonte de luz é definido como o número de fótons emitidos por segundo, por unidade do tamanho da fonte, por unidade do ângulo espacial e pela largura de banda de 1/1000 da energia do fóton.

um material magnético permanente fornecendo uma intensidade de campo magnético, B_0 .

Um parâmetro característico de um *ondulador* é o parâmetro adimensional K .

$$K = \frac{eB_0\lambda_0}{2\pi m_0 c} \approx 93.4 B_0(T) \lambda_0(m) \quad (3.5)$$

K é geralmente ≤ 1 , caso contrário se muito maior do que 1 o dispositivo opera como um *wiggler*. O *ondulador* baseia-se no processo de interferência construtiva para produzir radiação intensa em certas energias/comprimentos de onda. Isto implica que o espectro de radiação obtido de um *ondulador* não é uma curva suave como a de um dipolo mas tem máximos estreitos de interferência espalhados sobre um grande conjunto de energias. As posições destes máximos podem ser achadas pela equação do *ondulador*

$$h\nu_n = n \frac{2hc\gamma^2}{\lambda_0} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \Theta^2\right), n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.6)$$

onde Θ é o ângulo de emissão com relação ao eixo do ondulador e n é simplesmente o índice do harmônico de interesse. A intensidade dos picos é normalmente muito maior do que a do dipolo e pode excedê-la por um fator da ordem de N^2 , onde N é o número de períodos do *ondulador*. Examinando-se as Eqs. 3.5 e 3.6 podemos ver que o ondulador é sintonizável e os harmônicos podem ser mudados variando-se o parâmetro K ou, então, B_0 a intensidade do campo entre os pólos do magneto. A forma mais fácil de fazer isto é mudar o *gap*, distância entre os magnetos de cima e de baixo. Isto é normalmente feito via computador pelo usuário. *Gaps* pequenos diminuem significativamente o tempo de vida do anel de armazenamento, para menos da metade daquele que seria se o *ondulador* não estivesse em operação. Um *gap* grande muda os harmônicos para energias mais altas, um *gap* pequeno para energias baixas. A luz é altamente polarizada ($\approx 99\%$ linearmente polarizada).

Outra consideração sobre o *ondulador* é a intensidade dos picos de interferência.

Mudando-se a interferência máxima, sua intensidade também é alterada. Geralmente, mais intensidade é ganha para *gaps* pequenos e para se fazer medidas em gases quanto mais intensidade melhor.

Os experimentos apresentados nesta tese foram todos feitos usando como fonte excitadora e ionizadora a radiação síncrotron. A radiação síncrotron foi escolhida por melhor se adaptar aos tipos de estudos propostos, ou seja o estudo seletivo de diversas transições tendo como estado inicial orbitais de caroço ou de valência e como estado final orbitais moleculares de valência, de Rydberg ou do contínuo. A importância da luz síncrotron pode ser avaliada pelo crescente investimento de diversas nações desenvolvidas na construção de novos laboratórios, cada vez mais avançados tecnologicamente. Junto com os laboratórios está o desenvolvimento da óptica das linhas de luz principalmente dos monocromadores de alta resolução que aliados ao tamanho muito pequeno do feixe permitem, por exemplo, o estudo de níveis vibracionais de moléculas; dos detetores e das estações experimentais, que podem abrigar experimentos que utilizem a radiação síncrotron e ao mesmo tempo lasers para o congelamento de átomos. As características da luz síncrotron a tornam uma ferramenta poderosa que permite estudar as propriedades químicas, físicas e biológicas de diversos componentes da natureza. As principais características são: alto fluxo de fótons, alta intensidade, alta colimação (tamanho do feixe no foco pode chegar a algumas dezenas de μm), espectro de emissão contínuo (do visível ao raios X), luz plano polarizada no plano da órbita dos elétrons e elipticamente polarizada fora do plano, e feixe com estrutura temporal pulsada. Estas propriedades da luz síncrotron a distinguem de outras fontes convencionais (laser, lâmpadas de gases, tubos de raios X, etc) na medida que possibilita experimentos com resolução temporal, espacial, angular e ou em energia. Uma descrição detalhada dos princípios básicos, das características e das principais aplicações da radiação síncrotron pode ser obtida a partir das referências [2, 3].

Os laboratórios de luz síncrotron utilizados para desenvolver os estudos apresentados nesta tese foram, o LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [4], Campinas-SP, o anel de armazenamento SuperACO do laboratório LURE- Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Orsay-France e o laboratório de luz síncrotron de 3ª geração MAX-II no Laboratório Nacional da Suécia (MAX-LAB), Lund - Suécia. O LNLS e o Super ACO são laboratórios de 2ª geração e têm características muito próximas. No LNLS, foram utilizadas as linhas de luz TGM e SGM, as duas linhas fornecem luz linearmente polarizada provenientes de ímãs dipolares. A linha TGM tem um monocromador de grades toroidais e libera fótons de baixa energia entre 12 e 300 eV, para mais detalhes sobre a descrição, o princípio de funcionamento e as características ópticas das linhas de luz consulte [5]. Já a linha SGM, tem um monocromador de grades esféricas que fornece fótons de energia um pouco mais alta, de 250 a 1000 eV [6]. A linha de luz utilizada no LURE foi a SA22. Esta linha de luz é equipada com um monocromador de grades planas e fornece fótons de 100 a 920 eV, com um poder de resolução $E/\Delta E$ de aproximadamente 5000 [7]. No MAX-II usamos a linha de luz I411, que consiste de um *ondulador* para raios X plano polarizados na faixa de 50 a 1000 eV e um monocromador modificado SX-700. Estas características somadas à câmara experimental que pode girar em torno da direção de propagação do feixe e é equipada com um espectrômetro de elétrons Scienta SES-200, formam uma excelente montagem para o estudo de níveis de caroço de moléculas [8, 9]. Mais informações sobre os anéis de armazenamento e as linhas de luz serão apresentadas no apêndice B.

3.3 Experiências de Multicoincidência

A maioria das técnicas de multicoincidência utilizadas no estudo da dinâmica de dissociação de moléculas são baseadas no emprego da espectrometria de massa. A espectroscopia de massa é uma técnica muito simples na qual se mede a massa/carga de um

ion de cada vez não permitindo a identificação de maneira unívoca do evento de dissociação específico ao qual a emissão do íon está associada, pois na maioria das vezes a ionização múltipla de uma molécula leva à dissociação em muitos íons. A evolução do experimento seria a detecção simultânea de todos os íons formados no mesmo processo de dissociação. Esta idéia de detecção simultânea de vários fragmentos iônicos em coincidência com um elétron ou um fóton deu origem as técnicas de coincidência tão usadas hoje em dia. Tudo começou em 1965 com K.E. McCulloh e colaboradores [10] que fizeram a primeira experiência de coincidência entre dois íons vindos de um processo de dissociação induzida por impacto de elétrons. Depois, G. Dujardin e colaboradores em 1984 [11] e também o grupo de McCulloh fizeram este experimento usando a espectrometria de massa por tempo de voo, "PhotoIon-PhotoIon-Coincidence" (PIPICO), e usando radiação síncrotron. Nesta técnica, os íons são extraídos da região de ionização por um campo elétrico contínuo em direção ao tubo de voo, que é uma região livre de campo elétrico. Logo após passarem pelo tubo de voo estes íons são coletados pelo detector. O tempo de voo do íon é relacionado à razão da sua massa pela carga (m/q) e a projeção de seu momento ao longo do eixo do detector. Na técnica PIPICO, dois fragmentos de íons formados no mesmo evento de ionização, são detectados medindo-se diretamente a diferença, $t_2 - t_1$, em seus tempos de chegada em um único detector. Numerosos estudos em moléculas poliatômicas foram feitos usando este método dando ênfase especial para a espectroscopia de íons duplamente carregados. Entretanto, no caso de moléculas complexas, para as quais o número de canais de dissociação é muito grande, o espectro de diferença de tempos não é suficiente para diferenciar sem ambigüidade os vários pares de íons resultantes de quebras de múltiplas ligações. Além disso, os aspectos dinâmicos são mascarados pela superposição de muitos canais de dissociação. Estas são as principais razões de se usar outras técnicas de coincidência que dão o valor absoluto do tempo de voo dos íons.

A etapa seguinte do desenvolvimento das técnicas de coincidência, que foi sem dúvida de muita importância, foram as primeiras experiências de coincidência entre um elétron e dois íons, PEPIICO (PhotoElectron-PhotoIon-PhotoIon-Coincidence), por J. H. D. Eland *et al.* [12] que usou a técnica para o estudo da dissociação no limite de dupla ionização e também para multi-ionização por impacto de elétrons; e simultaneamente por L. J. Frasinski *et al.* [13] em estudos de ionização por fótons. Esta técnica foi e é utilizada por outros grupos entre eles, M. Simon *et al.* [14, 15], T. Lebrun *et al.* [16], A. Naves de Brito *et al.* [17]. Nesta técnica, o tempo de voo de cada íon é medido separadamente. O elétron detectado é usado como “start” do tempo e cada íon que chega ao detector gera um “stop”. Uma placa “multihit” do tipo conversor tempo-digital (TDC) registra tantos “stops” quantos íons chegam um após o outro, dentro de uma janela de tempo. Cada evento de ionização é armazenado como um conjunto de vários tempos, i.e. $[t_1]$ ou $[t_1, t_2]$ ou $[t_1, t_2, t_3]$, etc. Isto pode ser generalizado a números de coincidências maiores. A análise é feita examinando-se a ocorrência de cada evento. O espectro de simples coincidência ou o espectro de tempo de voo simples, PEPICO, é um gráfico em que um eixo representa o tempo de voo dos íons e o outro o número de íons detectados. Os resultados da dupla coincidência, PEPIICO, são representados como gráficos bidimensionais $t_2 \times t_1$ e um código de cores que representa a intensidade. Os resultados de tripla coincidência, PEPIPIICO, são representados por um gráfico bidimensional $t_2 \times t_1$, como no caso de dupla, e um gráfico igual ao da simples para t_3 que correlaciona t_3 com t_2 e t_1 . A teoria básica é muito simples [12]. O tempo de voo t , que é o tempo medido entre o momento de emissão da partícula carregada e o momento de sua detecção no final do tubo de voo, é proporcional à raiz quadrada da razão da massa pela carga elétrica da partícula carregada ($\sqrt{m/q}$). O tempo de voo pode ser expresso em função do ângulo de ejeção θ da partícula relativo ao eixo de simetria do detector:

$$t = t_0 + kp \cos \theta \quad (3.7a)$$

onde t_0 é o tempo de voo da partícula em repouso ou seja, criada sem energia cinética, k é uma constante que depende das condições experimentais do espectrômetro ($k = 1/qE_e$, onde E_e é o campo elétrico de extração), e $p \cos \theta$ é a projeção do momento linear da partícula na direção do detector. Devido à conservação do momento linear entre os fragmentos, se o momento de todas as partículas produzidas em uma dissociação for somado, resulta sempre em $\sum p_i = 0$. Isto significa que a soma dos tempos em uma coincidência dupla ou tripla é constante, e é igual a soma dos t_0 correspondentes, esta soma é independente da energia cinética liberada. Este fato pode ser usado para determinar o momento de um fragmento neutro não-detectado no caso de dupla ionização e é de especial interesse para descrever toda a dinâmica de dissociação de um sistema de três corpos.

As informações que se pode obter dos espectros de tempo de voo são muitas:

- A posição dos picos no espectro de tempo de voo permite identificar os diferentes íons ($\sqrt{m/q}$). Experiências de multicoincidência permitem a separação unívoca dos íons correspondentes a um canal de fragmentação.
- As integrais dos picos do espectro de tempo de voo dão uma medida da probabilidade de formação de um certo íon nas condições experimentais dadas, e permite também calcular a taxa de formação de diferentes canais de dissociação e de correlacioná-las com parâmetros dos processos de fragmentação.
- A forma dos picos no espectro de tempo de voo dá uma indicação dos parâmetros cinemáticos (energia cinética, ângulo de ejeção) do processo de fragmentação. Nos espectros de dupla coincidência a forma e a inclinação das figuras permite determi-

nar a dinâmica da dissociação ou seja, se as ligações se quebraram simultânea ou sequencialmente.

Mais detalhes sobre estas técnicas podem ser encontrados nos artigos de revisão [18, 19].

Nos experimentos PEPI_nCO , a origem do elétron (simples ionização, dupla ionização, elétron Auger, etc) que gera o “start” não é conhecida, ou seja, a energia interna do íon que se dissocia não é conhecida. Para se conhecer a energia interna é preciso analisar a energia do elétron ou então detectar elétrons de energia cinética nula (ZEKE - Zero Kinetic Energy Electrons). Outro ramo das técnicas de multicoincidência surge, em que um elétron selecionado em energia é detectado em coincidência com um ou mais íons. Este elétron pode ter energia cinética nula, $\text{ZEKE}(\text{PI})_n\text{CO}$, coincidência entre um elétron de energia cinética nula e um ou mais íons, as primeiras experiências deste tipo foram feitas em 1986 por K. Müller-Dethlefs *et al.* [20]. Nesta técnica a energia interna é selecionada pelo limite de ionização do elétron de caroço da molécula. A vantagem deste método é que quando há dois átomos idênticos em uma molécula mas com ambientes químicos diferentes é possível selecionar os dois sítios diferentes por causa do deslocamento químico induzido. Este elétron pode ser também um fotoelétron com energia cinética, $\text{ES-PE}(\text{PI})_n\text{CO}$, coincidência entre um fotoelétron analisado em energia e um ou mais íons, ou um elétron Auger vindo de um processo de relaxação Auger normal, $\text{ES-AE}(\text{PI})_n\text{CO}$, coincidência entre um elétron Auger selecionado em energia e um ou mais íons, ou ainda um elétron Auger resonante vindo de um processo de relaxação Auger ressonante, participador ou espectador, $\text{ES-RAE}(\text{PI})_n\text{CO}$, coincidência entre um elétron Auger resonante selecionado em energia e um ou mais íons. O primeiro experimento usando a análise em energia de elétrons Auger em coincidência com um íon na molécula de CO foi feito por Eberhardt *et al.* [21] usando um analisador de elétrons do tipo *cylindrical mirror analyser* (CMA)

acoplado a um espectrômetro por tempo de vôo. Medidas similares foram feitas mais recentemente por Ueda *et al.* [22] em BF_3 , por Saito *et al.* [23] em SF_6 e por Lindle *et al.* [24] em vários átomos e moléculas. Hanson *et al.* [25] and Ma *et al.* [26] fizeram experimentos de coincidência entre um elétron Auger analisado em energia e dois íons em N_2O . Estes experimentos, entretanto têm uma taxa de contagem muito baixa e foram feitos usando um campo de extração constante para detectar os elétrons e íons correlacionados. Com isso a resolução em energia dos elétrons é diminuída e a resolução da massa dos íons não é otimizada porque o campo elétrico tem de ser baixo o suficiente para minimizar a perda de resolução em energia. Ferrand-Tanaka *et al.* [27] fizeram este experimento usando um campo elétrico pulsado. A avanço seguinte foi substituir os espectrômetros convencionais usados nos experimentos anteriores por um espectrômetro de elétron de geometria do tipo duplo toroidal, desenvolvida por C. Miron *et al.* [28], que o distingue dos outros pela maior eficiência de detecção dos elétrons.

As técnicas ZEPEPICO e ES-PEPICO permitem fazer a distinção entre dois átomos do mesmo tipo presentes na molécula tendo ambientes químico diferentes. Em particular, no caso de ionização na camada interna, pode-se colocar em evidência uma seletividade de sítio (ligada à localização do buraco na camada interna do átomo excitado). As experiências de coincidência que não analisam o elétron (do tipo PEPIPICO) sondam a seletividade de ligação. Por seletividade de ligação entende-se que a molécula apresenta dissociação diferenciada quando a molécula é excitada de uma mesma camada interna para um orbital π^* ou para um σ^* .

3.3.1 Espectrômetro por Tempo de Vôo (LNLS)

O espectrômetro usado nos experimentos no LNLS é um por tempo de vôo do tipo Wiley-McLaren, construído no Instituto de Física da Universidade de Brasília. Do tipo Wiley-McLaren significa que os potenciais aplicados sobre as grades de extração são otimizados

segundo as condições de focalização espacial e em energia criadas por W. C. Wiley e I. H. McLaren [29] em 1955. A focalização espacial é a capacidade do espectrômetro distinguir massas independente da distribuição espacial inicial das moléculas e a focalização em energia é a redução na largura do pico de tempo introduzida pela distribuição de energia cinética inicial das moléculas, tudo isso por que o feixe de fótons e de moléculas não são pontuais, têm um certo tamanho. Este espectrômetro tem a particularidade de além das grades de ouro onde são aplicados os potenciais aceleradores, têm também anéis que funcionam como lentes focalizadoras dos elétrons e dos íons.

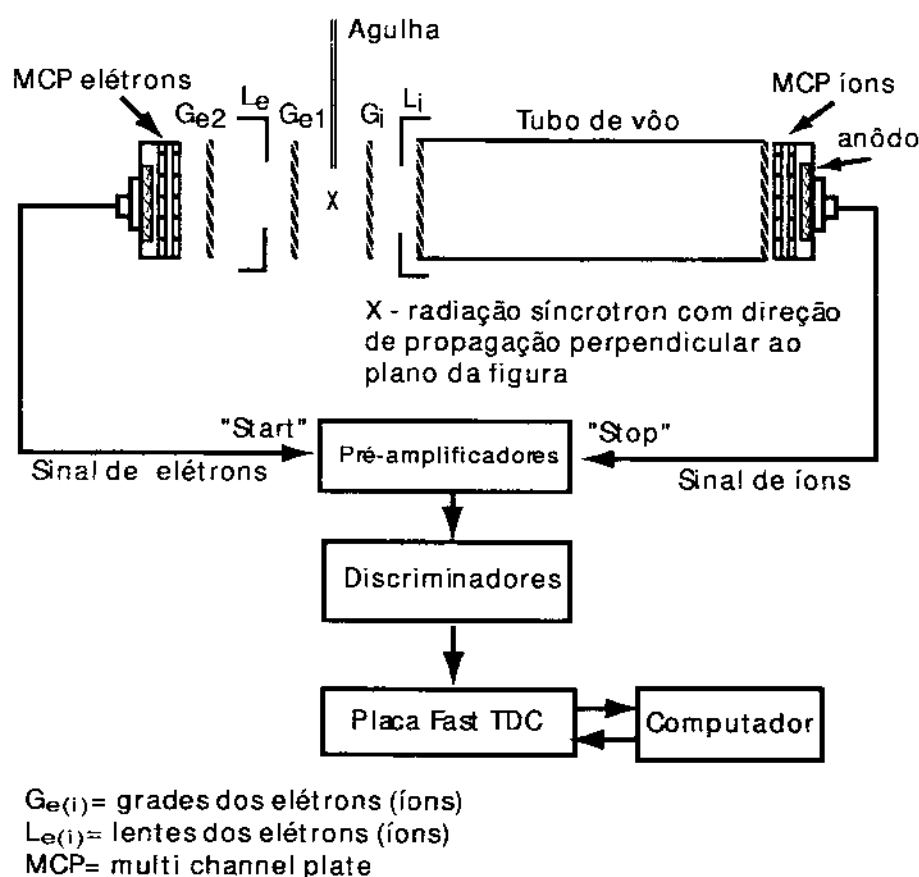


Figura 3.1: Desenho esquemático da montagem para medidas de multicoincidência no LNLS. Consiste basicamente de uma agulha para a entrada de gás, à direita de um espectrômetro por tempo de vôo (TOF) para detectar os íons e à esquerda um detector do tipo MCP para detectar os elétrons.

A montagem experimental para medidas de coincidência entre um elétron e um

ou mais íons, $\text{PE}(\text{PI})_n\text{CO}$ pode ser vista esquematicamente na Fig.3.1 ². Ela consiste basicamente de um detector de elétrons do tipo placas de multi canais (MCP) posicionado em frente a um espectrômetro por tempo de vôo (TOF). Para introduzir o gás na câmara experimental usa-se uma agulha bem fina ($\phi_{\text{int}}=0.2$ mm para a maioria dos gases e $\phi_{\text{int}}=0.8$ mm para o ozônio) situada no plano da figura e a luz síncrotron entra perpendicularmente ao plano da figura cruzando o gás na região de ionização. A região de ionização fica entre as duas grades aceleradoras, G_{e1} (que acelera os elétrons em direção ao detector de elétrons) e G_i (que acelera os íons em direção ao TOF) que são polarizadas em $+425$ e -425 eV, respectivamente. Quando a luz síncrotron atravessa o gás, as moléculas são excitadas ou ionizadas e os fotoelétrons ou elétrons Auger emitidos no processo são acelerados em direção ao detector de elétrons. A detecção de um elétron inicia o processo de contagem de tempo de vôo dos íons que são acelerados por potenciais na direção oposta ao elétron e passam pelo espectrômetro de massa por tempo de vôo e então são detectados por outro MCP no final do tubo de vôo que pára a contagem de tempo. Depois, das grades aceleradoras estão as lentes focalizadoras, L_e e L_i , que focalizam os elétrons e os íons, respectivamente e são polarizadas com -1100V . O conjunto de detecção de elétrons têm ainda uma grade antes do detector MCP. Esta grade tem um potencial, $V_{G_{e2}} = 800\text{V}$. O tubo por tempo de vôo tem um comprimento $D = 30\text{cm}$ e é mantido a um potencial de $V_{\text{TOF}} = -4350\text{V}$. No interior do tubo de vôo o campo elétrico é nulo. Na saída do tubo de vôo, após terem sido ligeiramente acelerados entre o final do tubo e a face da frente da primeira placa de microcanais, os íons encontram o detector: um sistema de duas placas de microcanais padrão, polarizadas em média em 3550V por placa e colocadas diante de um ânodo, polarizado a um potencial 1650V . O sinal de íons é coletado via um capacitor de desacoplagem situado bem próximo ao ânodo, para diminuir os efeitos de reflexão do

²Uma descrição mais detalhada da performance e simulações deste espectrômetro podem ser obtidas na Ref. [30]

signal (que tem um pico de subida muito rápido, de algumas centenas de picosegundos). O sinal é em seguida amplificado por um pré-amplificador no exterior da câmara perto do experimento.

O conjunto é montado numa câmara experimental em vácuo, separada da linha de luz por um sistema de bombeamento diferencial para evitar a contaminação da linha de luz com os gases utilizados no experimento e também para permitir pressões mais altas dentro da câmara sem alterar o vácuo da linha de luz. Nas últimas medidas apresentadas no artigo A.4, nas moléculas de nitrogénio, ácido fórmico e metil metacrilato, o conjunto foi montado numa câmara experimental nova que pode girar em torno da direcção de propagação do feixe de fótons, permitindo medidas a diferentes ângulos. O registro dos tempos de vôo dos íons detectados em coincidências com os elétrons é feito por um cartão “start/multistop”³ dedicada as experiências de multicoincidência. A aquisição e o armazenamento dos eventos de coincidência se fazem através de um módulo externo (XOP) do programa comercial Igor Pro⁴. Este programa é usado na análise e visualização dos dados. Os tempos t_1 , t_2 e t_3 são os tempos de vôo do primeiro, segundo e terceiro íons detectados com relação ao mesmo start dado pela detecção de um elétron. Os eventos de PEPICO, que correspondem ao espectro de vôo simples, são mostrados em tempo real e armazenados como um histograma de valores. Os eventos de PEPICO são primeiro armazenados em duas colunas, uma para cada tempo. Estas colunas são organizadas com relação ao primeiro tempo de vôo, t_1 , e pares (t_1, t_2) com mesmo valor de t_1 , são ordenados com relação a t_2 . No final, os dados de PEPICO são guardados na forma (t_1, t_2, z) onde z é o número de ocorrências do par (t_1, t_2) . Nos últimos experimentos feitos no LNLS usamos uma nova placa de aquisição da empresa alemã FastComTec. Esta placa apresenta uma série de vantagens com relação a outra, como: resolução de multistop

³O cartão “Fly CardTM” é um produto da empresa francesa MYPSIS.

⁴Igor Pro é um produto da WaveMetrics Inc..

de 1ns, discriminador incluído na própria placa, a janela de tempo pode ir até 64 s, o que será útil no estudo de clusters e moléculas grandes, alto nível de integração com os computadores PC padrão, tem uma ótima relação custo/desempenho [31].

3.3.2 Montagem EPICEA II

A montagem experimental EPICEA II⁵ foi construída e otimizada no decorrer da tese de doutorado de Catalin Miron em 1997 [32] no laboratório LURE, França. Esta montagem permite a realização de experiências de coincidência entre elétrons analisados em energia cinética e íons. A grande vantagem desta montagem com relação as mais antigas que usavam campo elétrico contínuo e fraco é que, graças à utilização de um campo de extração pulsado e intenso, a resolução do analisador de elétrons não é afetada, porque a análise dos elétrons é feita na ausência de campo. Também, a resolução em massa dos íons dentro do espectrômetro de massa é otimizada e feita sem discriminação angular, porque o campo de extração é suficientemente intenso. O elemento principal desta experiência é o analisador de elétrons DTA (Double Toroidal Analyser) “Duplo Toroidal” [28] que têm alta luminosidade devido a uma importante abertura angular de 5% em 4π . Um diagrama da experiência EPICEA II pode ser visto na Fig. 3.2. O analisador de elétrons, que possui uma boa eficiência de detecção é acoplado a um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF) posicionado em frente ao DTA. O gás é introduzido por uma agulha bem fina situada no plano da figura, e os fótons chegam perpendicularmente ao plano da figura cruzando o jato de gás numa região específica entre as grades do TOF chamada região de ionização.

Quando a radiação síncrotron interage com o gás, as moléculas são ionizadas ou excitadas e emitem elétrons. O elétron com a energia certa será detectado e analisado em energia cinética pelo detector bidimensional sensível a posição no DTA. Este elétron dis-

⁵EPICEA vêm do francês Etude de PhotoIons en Coïncidence avec des Electrons Analysés que quer dizer Estudo de PhotoIons em Coincidência com Elétrons Analisados.

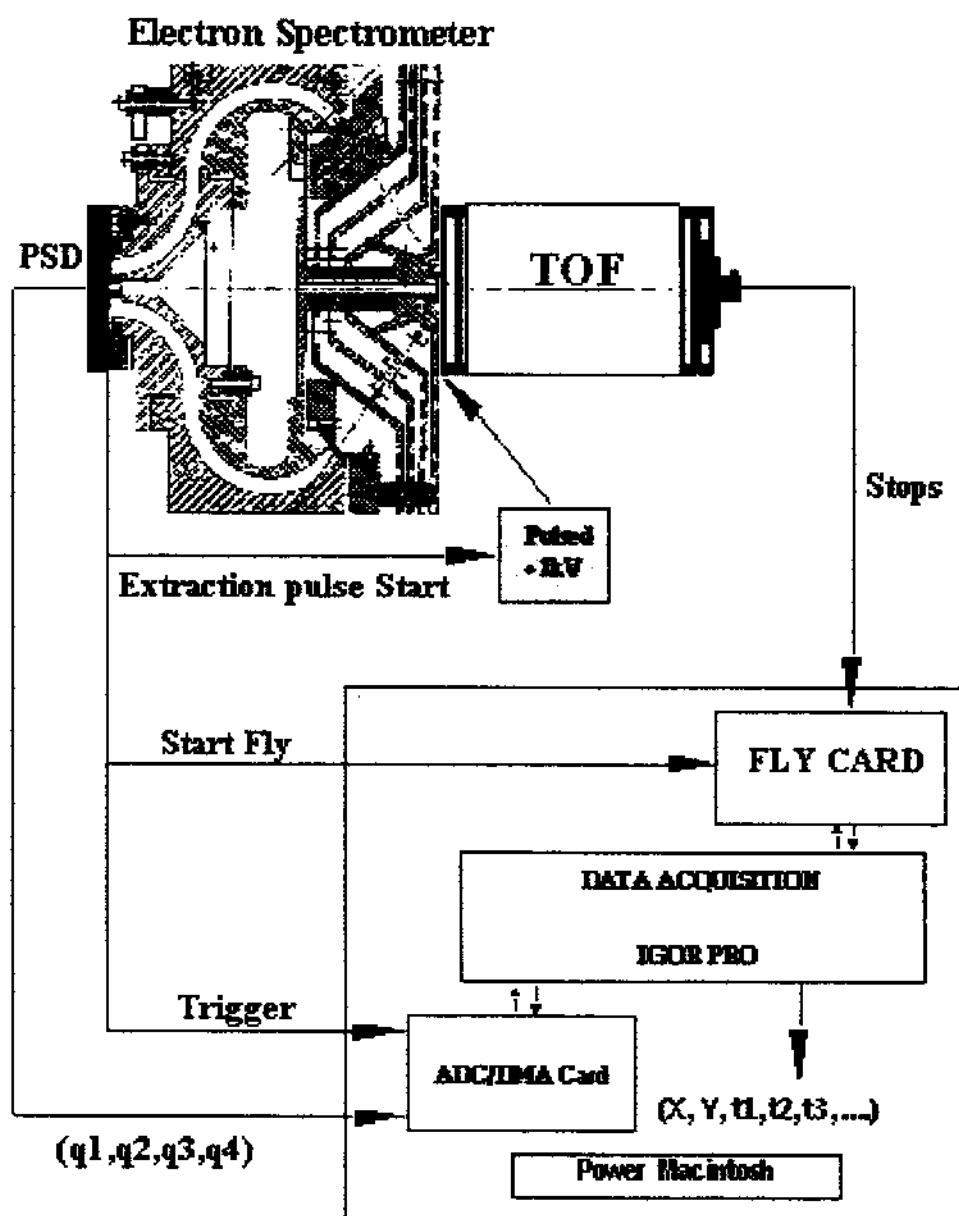


Figura 3.2: Representação esquemática da experiência EPICEA II.

para um campo elétrico uniforme e pulsado de em média 1.7 kV/cm que é aplicado para a extração dos íons em direção ao TOF. A agulha de introdução do gás também é pulsada em metade do potencial de extração (posicionada aproximadamente no meio das grades) para não perturbar o campo elétrico na região de ionização. Os potenciais de extração e os outros potenciais são aplicados por grades de alta transmissão ($\approx 85\%$) em molibidênio.

O elétron dispara também a contagem de tempo para os íons. Na saída do TOF os íons são detectados por um sistema de duas placas de microcanais em frente a um coletor em cobre. O conjunto todo é colocado dentro de uma câmara de vácuo que pode girar em torno do plano perpendicular a direção de propagação dos fótons, e que é bombeada por uma bomba criogênica na região de ionização e mais três bombas turbo-moleculares, uma dedicada ao detector do TOF e outra ao detector PSD (Position-Sensitive Detector). A ligação entre a câmara experimental e a linha de luz se faz também, através de um sistema de bombeamento diferencial. A análise de informações sobre a energia cinética dos elétrons (via sua posição de impacto sobre o detector) é feita por um cartão de conversão analógico-digital (ADC/DMA)⁶, e o registro dos tempos de voo dos íons detectados em coincidências com os elétrons é feito por um cartão “start/multistop” dedicado às experiências de multicoincidência. Estes cartões são comandados por um computador Power Macintosh. Nicolas Leclercq criou o programa que faz a sincronização dos dois cartões de aquisição assim, como a aquisição e o armazenamento dos eventos de coincidência, todo o processo é executado através de um módulo externo (XOP) do programa comercial Igor Pro. Este programa é usado na análise e visualização dos dados. Ele é capaz de tratar ao mesmo tempo os eventos de simples (1e, 1i), dupla (1e, 2i) e tripla (1e, 3i) coincidências. Os três tipos de eventos são armazenados de maneira independente um do outro, sob a forma de um conjunto de arquivos, onde os dados são registrados pela ordem cronológica de ocorrência, e o número depende da ordem do evento de coincidência em questão. Por exemplo, numa experiência de dupla coincidência serão gravadas as coordenadas x e y dos elétrons no detector PSD e os tempos de voo t_1 , t_2 dos íons correspondentes.

Na Fig. 3.3 apresentamos um esquema de tratamento de uma experiência ES-PEPICO sobre uma molécula diatômica fictícia AB. A imagem PSD apresenta círculos com coordenadas (r, θ) que representam a posição de impacto dos elétrons. Cada círculo

⁶O cartão “NI-488” é produzido por National Instruments Inc..

quando projetado representa um pico com intensidade de elétrons em função da coordenada r . Esta projeção consiste em integrar em θ cada valor diferente de r . Depois de uma transformação usando-se a função de calibração do DTA, cada círculo corresponde a elétrons com uma dada energia cinética. Quanto mais interno o círculo (r menor) maior a energia cinética. A etapa seguinte é separar os íons em coincidência com cada pico de elétrons selecionado e o espectro de tempo de voo dos íons pode ser visualizado (ver Fig. 3.3). Para as duplas coincidências o princípio é o mesmo mas procedimentos suplementares são utilizados para tratar os gráficos bidimensionais de coincidência, e também para projetar estes gráficos segundo as coordenadas t_1 e t_2 .

3.3.3 Coincidências Falsas e Abortadas

O procedimento para tratar dados em experimentos de multicoincidência, inclui a subtração de coincidências falsas e abortadas que podem introduzir erros nas grandezas físicas extraídas dos espectros. No experimento ES-PEPICO o número de coincidências falsas é relativamente pequeno por que a eficiência de detecção de elétrons é grande e com isso pode-se manter uma boa relação entre o número de elétrons e íons detectados. Mas ainda é muito maior que nos experimentos que não analisam a energia dos elétrons porque a eficiência de detecção de elétrons é melhor. A maioria das coincidências falsas no espectro de simples coincidência é devido a um íon não correlacionado ao elétron, seu tempo de voo é aleatório e portanto repartido sobre todo o espectro como ruído de fundo e a contribuição para os picos é insignificante. Para medir a seção de choque para a ionização simples, a melhor maneira para se evitar as coincidências falsas é calcular a área dos picos separadamente e não a área do espectro total.

Neste experimento uma parte das coincidências falsas vêm do uso de um campo de extração pulsado. Neste caso, as coincidências falsas têm o mesmo tempo de voo que as coincidências verdadeiras e estas coincidências cairão em boa parte no mesmo lugar

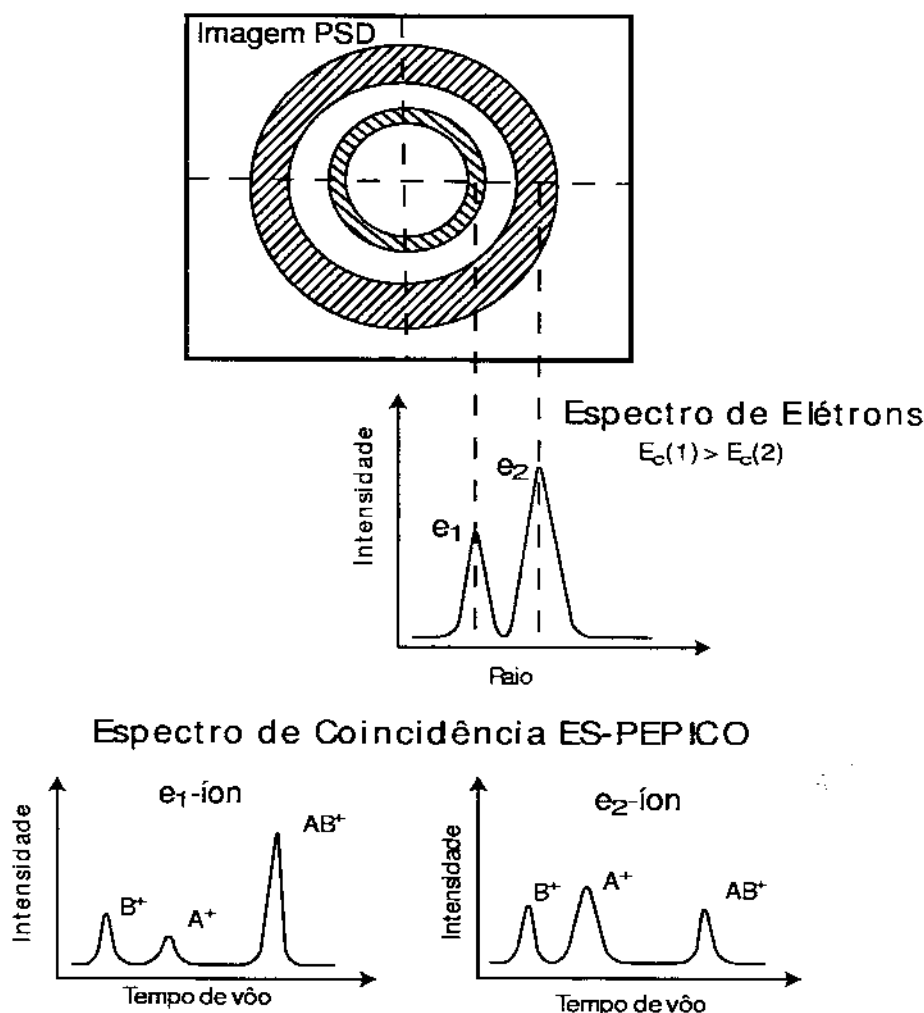


Figura 3.3: Esquema de tratamento de uma experiência ES-PEPICO de uma molécula diatômica AB, excitada na camada interna. Imagem dos elétrons no detector PSD. O espectro de elétrons correspondente a imagem no PSD. As diferentes fragmentações que podem ser obtidas segundo a energia cinética do elétron analisado. Somente os íons simplesmente ionizados supostamente estão sendo formados.

dos picos verdadeiros. Para subtrair de maneira apropriada estas coincidências falsas o que se faz é a subtração no espectro medido de um espectro de coincidências falsas que é obtido medindo-se o espectro sob as mesmas condições (mesmo número de *starts*, mesmo número de fótons, mesma pressão, etc) mas substituindo-se o *start* dado pelo elétron detectado por um *start* aleatório dado por um gerador de pulsos aleatórios. Nos casos em que a proporção de coincidências falsas é muito importante em relação aos eventos

verdadeiros a utilização deste procedimento é indispensável. Nas medidas do ozônio o espectro de coincidências falsas medido da forma descrita representou 3% do espectro total de simples coincidências o que é irrelevante.

Outros tipos de coincidências falsas que podem aparecer são:

1) Coincidências induzidas por um *start* dado por um elétron que faz parte de um ruído detectado pelo PSD. Por exemplo, quando um elétron toca a parede interna do DTA pode induzir a emissão de elétrons secundários que podem chegar no detector. A probabilidade de ocorrência de um evento como este é pequena e a posição de impacto destes elétrons sobre o PSD é alcatória. Estas coincidências falsas são retiradas dos espectros pela simples seleção da energia cinética dos elétrons.

2) Para um evento de dupla coincidência, é possível que o *start* seja dado por um elétron válido, mas entre os dois íons detectados, somente um íon seja correlacionado ao elétron, e o outro íon seja correlacionado a um evento de dissociação diferente. Neste caso, um dos tempos de voo é bem definido, enquanto o outro tem um valor aleatório. Em um gráfico de dupla coincidência estes eventos se manifestam por linhas horizontais e verticais que cruzam o pico verdadeiro de dupla coincidência. Estas coincidências falsas são facilmente removíveis pela projeção somente do pico de coincidência. Ou então pela remoção dos dados (x, y, t_1, t_2) no qual ao menos um dos dois tempos de voo não está contido no intervalo de tempo definido pelo pico de tempo de voo observado no espectro de simples coincidência. Ou ainda pode-se usar um filtro que elimine dos picos de coincidência aqueles pontos que correspondem a um evento somente.

3) Um caso de coincidência falsa bem raro de acontecer é quando nem um dos dois íons detectados em coincidência com o elétron é correlacionado ao mesmo. Eles aparecem sobre o diagrama de dupla coincidência como pontos isolados.

4) Os dois íons detectados sejam correlacionados entre si mas não com o elétron que deu o *start*. Este tipo de evento é facilmente identificado, por que é caracterizado pelo

fato que a diferença do tempo de vôo dos dois íons é a mesma de um evento verdadeiro, e eles aparecerão portanto em uma linha paralela a diagonal do diagrama de correlação.

O primeiro caso é específico para este experimento mas os outros três podem ocorrer em qualquer experimento de multicoincidência. Para ter o mínimo de coincidências falsas é necessário ter uma eficiência de detecção a melhor possível, uma taxa de contagem pequena (tipicamente menor do que 1 kHz) e a largura da janela de tempo menor possível.

As coincidências abortadas são aquelas para as quais os íons pertencentes ao mesmo evento de ionização não são todos detectados. Isto acontece porque a eficiência de detecção dos íons é inferior a 1. Se a detecção de um elétron e a detecção de um íon são considerados dois eventos estatisticamente independentes, a probabilidade teórica de registrar um evento de coincidência (C_{eff}), será dada pelo produto da eficiência teórica de detectar cada um dos dois eventos (i_{eff} , e_{eff}):

$$C_{eff} = i_{eff} \times e_{eff} \quad (3.8)$$

A eficiência de detecção teórica é dada pela transmissão das grades ($\approx 85\%$) e pela área útil dos detectores ($\approx 60\%$). No caso do espectrômetro do LNLS os íons passam por três grades, então a eficiência de detecção dos íons é dada por $i_{eff} = 0.85 \times 0.85 \times 0.85 \times 0.6 = 0.4$ ou seja 40% . Na prática, a eficiência de detecção dos íons é de aproximadamente 30% . No caso dos elétrons é de $e_{eff} = 0.85 \times 0.85 \times 0.6 = 0.43$ ou 43% .

No espectrômetro da experiência EPICEA II, a eficiência de detecção dos íons é $i_{eff} = 0.85 \times 0.85 \times 0.85 \times 0.85 \times 0.6 = 0.31$ ou 31% . No caso dos elétrons o cálculo da eficiência de detecção é mais complicado por que tem que levar em conta também a abertura angular do DTA e sua função de transmissão. A eficiência de detecção dos elétrons é estimada em $e_{eff} = 3.6\%$ [32].

Para introduzir a teoria de coincidências abortadas consideremos o caso de uma

tripla ionização da molécula ABC com os fragmentos $A^+/B^+/C^+$. Usando-se N_T para o número de eventos verdadeiros e n_T para o número de coincidências triplas detectadas, e na sequência usaremos a mesma convenção para duplas e simples coincidências. Têm-se $n_T = N_T \cdot i_{eff}^3 \cdot e_{eff3}$, onde i_{eff} é a eficiência de detecção de um íon e e_{eff3} é a eficiência de detecção de ao menos um elétron dos três provenientes da tripla ionização, assumindo-se que a probabilidade de detectar um íon é independente da detecção dos outros.

Há naturalmente a chance de um dos três íons não serem detectados, levando então a detecção de uma dupla coincidência. Esta contribuição de N_T para o pico de dupla coincidência é:

$$N_T \cdot i_{eff}^2 \cdot (1 - i_{eff}) e_{eff3} = n_T (1 - i_{eff})^2 / i_{eff}^2 \quad (3.9)$$

para cada par (A^+, B^+) , (A^+, C^+) , (B^+, C^+) . Isto quer dizer que os espectros de dupla coincidência devem ser corrigidos para levar em conta os eventos de tripla ionização abortadas. Da mesma maneira, há uma chance de detectar somente um íon dos três criados, levando a detecção de uma simples coincidência. Esta contribuição de N_T para o pico de simples coincidência é dada por:

$$N_T \cdot i_{eff} \cdot (1 - i_{eff})^2 e_{eff3} = n_T (1 - i_{eff}) / i_{eff} \quad (3.10)$$

para cada pico correspondendo a A^+ , B^+ , C^+ e então corrigir o espectro de coincidência simples destes eventos de tripla ionização.

O espectro de ionização simples também deve ser corrigido dos eventos de dupla ionização. A discussão é muito parecida: se N_{A^+, B^+} é o número de eventos de dupla ionização conduzindo a $A^+/B^+/C$, tem-se, $n_{A^+, B^+} = N_{A^+, B^+} \cdot i_{eff}^2 \cdot e_{eff2}$, onde n_{A^+, B^+} é o número de coincidências (A^+, B^+) detectadas e e_{eff2} é a eficiência de detecção de ao menos um elétron dos dois provenientes da dupla ionização. A contribuição para o pico

de coincidência simples é:

$$N_{A^+,B^+} \cdot i_{eff} \cdot (1 - i_{eff}) e_{eff2} = n_{A^+,B^+} (1 - i_{eff}) / i_{eff} \quad (3.11)$$

para cada íon A^+ e B^+ . Da mesma maneira deve-se corrigir para os outros pares (A^+, C^+) e (B^+, C^+) . E então, se o N_{A^+} é o número de eventos de simples ionização conduzindo a $A^+/B/C$, tem-se, $n_{A^+} = N_{A^+} \cdot i_{eff} \cdot e_{eff}$, assim como para B^+ e C^+ .

No experimento ES-PEPICO do ozônio nós usamos as equações acima para estimar qual a contribuição das duplas ionizações no espectro de simples coincidência. Para isso usamos a porcentagem calculada dos canais de dissociação do ozônio quando excitado com fótons de 540 eV, este experimento foi realizado no LNLS e será publicado em breve, esta energia está abaixo da usada no experimento ES-PEPICO mas dá uma idéia do comportamento da dissociação. O canal mais importante nesta energia é $O^+ + O^+ + O = 67.9\%$. O canal $O^+ + O + O = 3.8\%$. Das equações acima temos:

- $N_{O^+,O^+} \cdot i_{eff} \cdot (1 - i_{eff}) e_{eff2} = 67.9 \times 0.3 \times (1 - 0.3) \times e_{eff2} = 14.7\% \times e_{eff2} = \text{Número de duplas abortadas detectadas no espectro de simples coincidência.}$

$n_{O^+} = N_{O^+} \cdot i_{eff} \cdot e_{eff} = 3.8 \times 0.3 \times e_{eff} = 1.14 \times e_{eff} = \text{número de coincidências simples detectadas devido a simples ionização.}$

A e_{eff2} é um pouco maior que e_{eff} , portanto podemos concluir que no mínimo para cada íon detectado no espectro de simples outros 15 são detectados, também no espectro de simples, mas provenientes de eventos de dupla ionização ou seja são duplas coincidências abortadas.

ESPECTRÔMETRO POR TEMPO DE VÔO (TOF)

Os espectrômetros TOF são geralmente compostos de grades onde são aplicados potenciais, um tubo de vôo com campo elétrico nulo no seu interior e um detector de íons. O

que varia de um para outro é o número de grades e a forma com que os potenciais são aplicados, o comprimento do tubo e o tipo de detector. Este espectrômetro tem a característica particular de que as duas regiões de aceleração dos íons que precedem a região sem campo dentro do tubo de vôo são separadas por uma primeira região sem campo ($G_1 - G_2$). Este recurso é para evitar a penetração de campo elétrico, devido aos potenciais aplicados sobre o tubo de vôo, na região de ionização para não degradar a resolução em energia cinética dos elétrons. Como a separação entre ($G_1 - G_2$) é bem pequena (igual a 2 mm) o espectrômetro trabalha em condições de focalização bem próximas as de Wiley-McLaren.

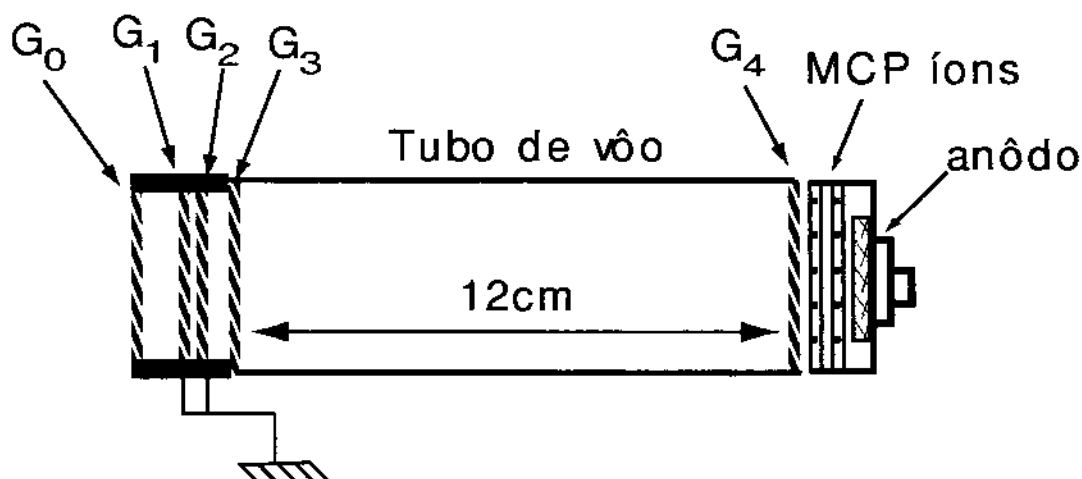


Figura 3.4: Vista detalhada do espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOF) da experiência EPICEA II.

O espectrômetro de massa por tempo de vôo utilizado no experimento EPICEA II é representado na Fig. 3.4. O campo elétrico pulsado de extração dos íons é aplicado sobre a grade G_0 e é disparado pela detecção de um sinal de elétron sobre a face da frente da primeira placa de microcanaís (MCP) do PSD. O pulso de extração é dado por um gerador de pulsos com as seguintes características: tempo intrínseco de subida τ_g (o tempo entre o disparo do pulso e o momento em que o pulso atinge seu valor máximo) da ordem 50 ns, duração do pulso regulável entre 1 e 10 μ s, intensidade máxima do pulso

igual a 1.8 kV , a frequência dos pulsos pode ir até 10 kHz . Na prática, o tempo efetivo de subida (τ_{eff}) é dado pela soma do τ_g , do tempo de resposta dos componentes eletrônicos e o tempo de propagação do sinal nos cabos elétricos. Nesta experiência, $\tau_{eff} = 80\text{ ns}$. Durante as experiências a intensidade do pulso de extração é de aproximadamente 1 kV e a sua duração é ajustada de maneira que seja superior ao tempo de voo do íon molecular⁷. As grades G_1 e G_2 são ligadas a terra e servem de blindagem para os potenciais contínuos que definem a região sem campo no interior do tubo de voo. O tubo de voo é relativamente curto, com um comprimento $D = 12\text{ cm}$. As grades G_3 e G_4 têm o mesmo potencial elétrico que o tubo de voo e definem a região de passagem dos íons. Este potencial é definido experimentalmente pela forma dos picos no espectro de tempo de voo (largura, simetria, etc). Nas experiências com o ozônio o valor do potencial foi de $V_{G_3} = V_{G_4} = V_{TOF} = 1837\text{ V}$. A utilização de campos de extração muito altos têm a vantagem de fazer desaparecer os efeitos de discriminação angular (mesmo os íons com alguma energia cinética emitidos perpendicularmente ao eixo do TOF são detectados), mas tem o inconveniente de deteriorar a resolução em energia cinética dos íons.

Na saída do tubo de voo, após terem sido ligeiramente acelerados entre a grade G_4 e a face da frente da primeira placa de microcanais, os íons encontram o detector: um sistema de duas placas de microcanais padrão, polarizadas em média em 900 V por placa e colocadas diante de um anodo coletor plano, polarizado a um potencial um pouco maior que as das placas. O sinal de íons é coletado via um capacitor de desacoplagem situado bem próximo ao anodo e é adaptado a uma impedância de $50\ \Omega$. O sinal é em seguida amplificado por um pré-amplificador no exterior da câmara perto do experimento.

⁷Chama-se íon molecular a molécula ionizada sem dissociar. Este íon é o que tem maior m/q e em consequência maior tempo de voo.

ANALISADOR DE ELÉTRONS DUPLO TOROIDAL - DTA

O analisador de elétron duplo toroidal era composto inicialmente (ver Fig.3.2) de um conjunto quatro elementos cônicos que formavam as lentes eletrostáticas cuja função era focalizar os elétrons produzidos na região de ionização para a fenda de entrada do analisador, retardando ou acelerando os elétrons para a energia de passagem (*pass energy*). Para o experimento do ozônio um novo conjunto de lentes foi usado, ver artigo A.5 [33]. Estas lentes foram testadas num experimento anterior ao do ozônio. A principal característica deste componente é que seus eletrôdos são mais espessos e menos espaçados evitando com isso a penetração de campo elétrico entre eles, melhorando a focalização dos elétrons.

Os elétrons depois de passarem pelas lentes eletrostáticas são dispersados pelo campo nos elementos do duplo-toróide e na saída serão colectados por um detector plano sensível a posição (PSD).

A energia de passagem do analisador é dada por cálculos numéricos das voltagem aplicadas sobre as placas deflectoras toroidais, que são em geral constantes durante um experimento. Uma vez que a energia de passagem é fixada, as voltagens das lentes eletrostáticas e dos anéis de correção devem ser ajustadas, para se obter a melhor focalização possível dos elétrons na fenda de entrada do analisador. O potencial retardador ou acelerador é dado por $V \simeq K_e - E_p$, onde K_e é a energia cinética inicial dos elétrons ejetados da região de ionização, e E_p é a energia de passagem do analisador. Este potencial determina a energia cinética média dos elétrons que serão detectados.

As principais características do analisador DTA são: uma abertura angular de 5% em 4π que se traduz em uma boa eficácia de detecção dos elétrons; a detecção em paralelo de diferentes energias, 12% da energia de passagem do analisador; e da distribuição angular dos elétrons, devido o uso do detector PSD; e uma resolução em energia de 1% da energia de passagem.

O detector plano sensível a posição consiste de três MCP acopladas colocadas em frente de um ânodo resistivo ⁸ que tem a forma aproximadamente quadrada, em que os lados não são retos mas, semi-círculos. Este detector usa o método de divisão de carga resistiva, na qual a posição central da nuvem de carga que sai das MCP é detectada. A resolução espacial não é influenciada pelo espalhamento da carga. O padrão geométrico do ânodo resistivo é desenhado de tal forma, que após a incidência, a nuvem de carga é dividida em proporções lineares para os contatos nos quatro cantos do ânodo, dependendo da posição relativa (x, y) do ponto de impacto. A imagem do PSD na tela do computador são círculos concêntricos com coordenadas (r, θ) , Fig. 3.3. Cada círculo corresponde a uma energia cinética, círculos mais internos (r menor) têm energia cinética maior, a largura do círculo (Δr) corresponde a largura do pico, a integral em θ com r fixo dá a intensidade do pico e a distribuição dos pontos de impacto sobre um círculo corresponde à distribuição angular dos elétrons. A correspondência entre os dados experimentais e os valores físicos é dada pela calibração da intensidade e da lei de dispersão em energia do analisador.

As vantagens deste detector são uma boa resolução espacial, uma área ativa grande, simplicidade eletrônica, não precisa de detecção de eventos simultâneos, não precisa de uma taxa de contagem alta e uma resposta do sistema baixa o suficiente ($< 1\mu s$) para permitir medidas de coincidência com outras partículas.

⁸Este ânodo resistivo é um produto da Quantar Tech. Inc..

Bibliografia

- [1] F. T. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock, Phys. Rev. 71, 829 (1947).
- [2] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [3] E.E. Koch, D. E. Eastman, Y. Farge, *Handbook of Synchrotron Radiation*, edited by E. E. Koch, North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [4] A. C. Lira, A. R. D. Rodrigues, A. Rosa et al., Proc. EPAC, Stockholm (1998), and references therein.
- [5] P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. Samogin, and A. R. B. de Castro, Rev. Sci. Instrum. 63, 1256 (1992).
- [6] A. R. B. de Castro, *Conceptual project of a soft X-ray beamline for high resolution spectroscopy*, LNLS Technical Memo CT-09/91 (1991).
- [7] E. Delcamp, *Caractérisation du monochromateur PGM 12 mètres SA22*, LURE Internal technical report, 1995 (unpublished).
- [8] S. Aksela *et al.* , Rev. Sci. Instrum. 65, 831(1994).
- [9] S. Svensson *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 67, 2149 (1996).
- [10] K. E. McCulloh, T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys. 42, 3501 (1965).

- [11] G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, P. M. Guyon, M. Richard-Viard, Chem. Phys. 88, 339 (1984).
- [12] J. H. D. Eland, F. S. Wort, R. N. Royd, J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. 41, 297 (1986).
- [13] L. J. Frasinsky, M. Stankiewicz, K. H. Randall, P. A. Hatherly, K. Codling, J. Phys. B 19, L819 (1986).
- [14] M. Simon, T. LeBrun, P. Morin, M. Lavollée, J. L. Maréchal, Nuclear Instrum. Methods B62, 167 (1991).
- [15] M. Simon, M. Lavollée, M. Meyer, P. Morin, P. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 79, 401 (1996).
- [16] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon, P. Morin, J. Chem. Phys. 98, 2534 (1993).
- [17] 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).
- [18] J. H. D. Eland, In C.Y. Ng, editor, *Vacuum Ultraviolet Photoionisation and Photodissociation of Molecules and Clusters* 397. World Scientific Singapore, 1991.
- [19] I. Nenner, P. Morin, Electronic and Nuclear Relaxation of Core Excited Molecules. In U. Becker, D. A. Shirley, editors, *VUV and Soft X-Ray Photoionisation Studies in Atoms and Molecules*. Plenum Press, London, 1996.
- [20] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, L. A. Chewter, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. 85, 5755 (1986).
- [21] W. Eberhardt, E. W. Plummer, C. T. Chen, W. K. Ford, Aust. J. Phys. 39, 853 (1986).

- [22] K. Ueda, H. Chiba, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *Phys. Rev. A* 46, 5 (1992).
- [23] Y. Saito, K. Ueda, H. Chiba, E. Shigemasa, A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* 196, 475 (1991).
- [24] D. W. Lindle, L. Manner, L. Steinbeck, E. Villalobos, J. C. Levin, I. A. Sellin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 67, 373 (1994).
- [25] D. M. Hanson, C. I. Ma, K. Lee, D. Lapiano-Smith, D. Y. Kim, *J. Chem. Phys.*, 93, 9200 (1990).
- [26] C. I. Ma, K. Lee, D. Ji, D. Y. Kim, D. M. Hanson, *Nuclear Instrum. Methods in Phys. Research A*, 347, 453 (1994).
- [27] L. Ferrand-Tanaka, M. Simon, M. Lavollée, T. Thissen, P. Morin, *Rev. Sci. Instr.* 67, 358 (1996).
- [28] C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, P. Morin, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 3728 (1997).
- [29] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 26, 1150 (1995).
- [30] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, M. A. A. de Moraes, A. Mocellin, O. Björneholm, S. Sorensen, P. de Tarso, J. G. Pacheco, A. Naves de Brito, *Description and performance of a electron-ion coincidence TOF spectrometer used at the Brazilian synchrotron facility LNLS*, será submetido para uma revista em breve.
- [31] F. Burmeister, *Investigation of dissociation dynamics of HCl and DCl by photoelectron spectroscopy using synchrotron light*, Licenciata Thesis, Uppsala University, Sweden, 2001.
- [32] C. Miron, Ph. D. Thesis, Paris XI University, Orsay, France, 1997.

- [33] K. Le Guen, D. Céolin, R. Guillemin, C. Miron, N. Leclercq, M. Bougeard, M. Simon, P. Morin, A. Mocellin, F. Burmeister, A. Naves de Brito, S. L. Sorensen, *Rev. Sci. Instr.*, **73**, (2002) 3885.

Capítulo 4

Estrutura Eletrônica da Molécula de Ozônio

O trabalho desta tese foi voltado especialmente à molécula de ozônio. Esta molécula é assunto de um grande número de trabalhos devido a sua importância na vida humana como um filtro da radiação solar na nossa atmosfera. Apesar de muita atenção ter sido dedicada à reatividade e espectroscopia desta molécula, muito pouco se conhece sobre os processos de foto-excitação e foto-ionização de caroço.

A molécula de ozônio é composta por três átomos de oxigênio (O_3). O ozônio é considerado benéfico para a saúde humana quando encontrado na estratosfera (aproximadamente à uma altura de 10 a 50 km) já por outro lado quando encontrado na troposfera (aproximadamente de 0 a 10 km) misturado ao ar que respiramos, é uma fonte importante de poluição. A camada de ozônio na estratosfera é responsável por filtrar a radiação ultravioleta (UVB¹) vinda do sol e que é prejudicial à vida dos seres humanos na terra. Esta camada ocorre naturalmente e é produzida e destruída numa taxa constante. A diminuição na camada de ozônio é causada sobretudo pelo aumento de emissão de poluentes químicos como os clorofluorcarbonetos (CFCs) e outras substâncias (usadas em gases refrigerantes, espumas, solventes, etc). Estas substâncias são quebradas na estratosfera

¹O sol produz radiação ultravioleta que é normalmente dividida em três bandas: a UVA (320 a 400 nm ou 3.87 a 3.1 eV) que não é absorvida pela camada de ozônio, a UVB (280 a 320 nm ou 4.4 a 3.87 eV) que é prejudicial e é quase totalmente absorvida e a UVC (< 280nm ou > 4.4 eV) que é muito prejudicial mas é quase totalmente absorvida pela camada de ozônio e pelo oxigênio.

pela radiação ultravioleta e liberam moléculas de cloro e bromo, que destroem o ozônio. Quanto mais a camada de ozônio na estratosfera é destruída mais radiação ultravioleta atinge a superfície da terra. O aumento desta radiação tem sido relacionado com um aumento no número de casos de câncer de pele e catarata. A radiação ultravioleta também prejudica as plantações, reduzindo a produção. O ozônio não é emitido diretamente mas é criado na superfície da terra por reações químicas entre óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos e a presença da luz solar. As maiores fontes destes compostos químicos são a exaustão dos veículos motorizados, as emissões nas indústrias, vapores de gasolina e solventes. Forte incidência de luz solar, clima quente e períodos em que o ar fica estagnado causam um aumento na concentração de ozônio no ar das grandes cidades. O gás de ozônio quando inalado freqüentemente pode causar danos permanentes aos pulmões. Em pequenas quantidades pode causar dores no peito, tosse, náusea, irritação na garganta. Ele também prejudica as plantas e árvores. Interfere na capacidade delas produzirem e estocarem comida, deixando-as mais susceptíveis a doenças, insetos e outros poluentes.

4.1 Revisão abaixo do limite de ionização

A décadas que as reações do ozônio (O_3) na atmosfera da terra vêm atraindo o interesse de muitos pesquisadores. Desde que a importância do ozônio no controle dos níveis térmicos e de radiação no nosso planeta se tornou evidente, muito esforços foram feitos para medir suas propriedades, modelar seu comportamento na atmosfera, e sistematizar uma base de dados sobre o que se conhece desta molécula. Com isso a molécula de ozônio têm centenas de trabalhos dedicados ao seu estudo. Como os que envolvem espectroscopias de vibração e rotação, espectroscopia de estados eletrônicos nas regiões do infra vermelho próximo, visível e ultra violeta, onde as bandas de absorção de Wulf, Chappuis, Huggins e Hartley são extensivamente estudadas, cálculos dos estados eletrônicos excitados, cinética, taxa e tipos de reações envolvidas na formação e decomposição da molécula de ozônio.

Em 1930, Wulf [1] observou uma fraca e difusa banda de absorção do ozônio na região do infravermelho próximo. Ela aparece também como pequenas oscilações na banda de Chappuis que é centrada no vermelho [2]. As bandas de Huggins e Hartley são as próximas bandas de absorção do ozônio e a determinação da seção de choque [2, 3] delas é muito importante para o modelamento do ozônio na atmosfera pois é a absorção da radiação ultravioleta do sol por esta banda que inicia a fotodissociação da molécula de ozônio, cujos produtos resultantes, $O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$, são peças fundamentais na química da atmosfera. A banda de Huggins é composta de estruturas vibracionais e aparece no lado de maiores comprimento de onda da banda de Hartley. Esta banda por sua vez é uma banda de absorção forte e bastante larga com o máximo em $2555 \text{ \AA}$ (4.8 eV) [4, 5, 6]. Estas bandas de absorção foram muito estudadas e estão bem estabelecidas tanto na parte experimental quanto teórica [7, 8, 9]. É impossível aqui citar todas as principais referências sobre o ozônio nesta região de energia, por isso quem se interessar pelo assunto pode consultar o artigo de Steinfeld *et al.* que faz uma revisão sobre todos os trabalhos existentes até 1987 [10]. Apesar de todos estes estudos ainda há uma necessidade de dados adicionais por exemplo, sobre os estados eletrônicos metaestáveis do ozônio, os canais de formação, os processos de colisão, dependência dos estados vibracionais nas taxas de reação do ozônio e etc.

4.2 Revisão acima do limite de ionização

A partir daqui uma revisão sobre os estudos experimentais de espectroscopia acima do limite de ionização do ozônio, 12.52 eV , será apresentada. Apesar da aparente simplicidade e grande importância desta molécula são poucos os estudos acima desta energia. O primeiro estudo mostrando o espectro de absorção acima do limite de ionização foi feito por M. Ogawa e G. R. Cook [3]. Espectros de fotoionização e de fotoelétrons do ozônio no estado fundamental na região de valência foram obtidos por vários grupos, incluindo

Brundle [11], Dyke *et al.* [12], Frost *et al.* [13], Weiss *et al.* [14], Moseley *et al.* [15], Katsumata *et al.* [16], Wiesner *et al.* [17] e Mocellin *et al.* [18]. Existe uma discordância no valor exato do potencial de ionização adiabático ² e na ordem dos primeiros estados ionizados do ozônio. Possíveis fontes de erros na determinação deste valor são: a contaminação da amostra de ozônio com oxigênio, algumas bandas de fotoelétrons no ozônio são fracas e difusas, e a natureza biradical π^3 (estimada teoricamente em 23% [19, 20]) do estado fundamental do ozônio faz a identificação dos orbitais das bandas difícil. Weiss *et al.* e Moseley *et al.* mediram 12.52 eV enquanto Dyke *et al.*, Katsumata *et al.* e Wiesner *et al.* mediram 12.43 eV, o que corresponde à energia da primeira banda vibracional que é bem fraca. Em nosso artigo [18] de fotoionização de 12 a 21 eV, medimos um aumento na produção total de íons em 12.5 eV que coincide com o valor encontrado por Weiss *et al.* e Moseley *et al.*. O que se observa é que os estudos de fotoelétrons apresentam o valor de 12.43 eV enquanto que os estudos de fotoionização o valor de 12.52 eV, aproximadamente. Segundo Katsumata *et al.*, as três primeiras bandas de ionização (ver Fig. 3 do artigo A.2 nesta tese) consistem de progressões vibracionais centradas na energia vertical ⁴ de aproximadamente 12.73 eV, 13.00 eV e 13.54 eV, que são identificadas aos estados 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 do O_3^+ , isto foi determinado usando medidas de distribuição angular de fotoelétrons. As frequências vibracionais nestas transições são 640, 1350 e 900 cm^{-1} , respectivamente.

Para explicar os espectros de fotoelétrons do ozônio muitos cálculos teóricos [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] que vão além da aproximação de configuração simples (SCF)

²Transição adiabática é a transição de um nível de vibração mais baixo do estado fundamental para um nível de vibração mais baixo do estado final

³Por natureza biradical entende-se que o estado fundamental do O_3 pode ser descrito como um biradical com orbitais π simplesmente ocupados nos átomos de oxigênio terminais acoplados um ao outro. Em outras palavras poderíamos dizer que ao invés do estado fundamental do ozônio ser descrito somente pela função de onda de camada fechada usando os orbitais $5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 4b_2^2 6a_1^2 1a_2^2$ deve-se usar também uma função de onda que inclui o orbital $2b_1$ que tem caracter π , ou seja, $5a_1^2 3b_2^2 1b_1^2 4b_2^2 6a_1^2 2b_1^2$. O que significa que uma descrição usando Hartree-Fock (HF) não dá bons resultados e o mais adequado é usar Interação de Configurações (CI).

⁴Transição vertical é uma transição eletrônica que ocorre sem mudança da geometria nuclear.

foram feitos, mas nem sempre os resultados são consistentes. Principalmente para as duas primeiras bandas de fotoelétrons a 12.73 e 13.00 eV, a diferença em energia é tão pequena que a identificação dos estados iônicos não pode ser deduzida definitivamente, mesmo que os cálculos teóricos mais realísticos sejam feitos. Os cálculos mais recentes, a partir de Kosugi *et al.*, que utilizam métodos de cálculos mais avançados com interação de configurações concordam que os três primeiros estados são 1^2A_1 , 1^2B_2 e 1^2A_2 , e que são os mesmos identificados experimentalmente por Katsumata *et al.*. Entretanto, as energias verticais correspondentes calculadas diferem das experimentais.

Weiss *et al.* mediram a razão de produção dos íons na fotoionização do ozônio e acharam que o maior processo é a formação de O_3^+ . Uma fraca produção do O_2^+ aparece em 13.08 eV, seguida por uma produção mais intensa em 13.43 eV. O começo da produção de O^+ começa em 15.21 eV. Em nosso trabalho de fotoionização do ozônio na valência (artigo A.2) nós medimos a produção total e parcial de íons. O espectro de produção total de íons mostra que ele é composto de estruturas largas sem picos definidos. A produção parcial de íons mostrou que a espécie mais abundante é o O_2^+ o que difere dos resultados de Weiss *et al.*. A explicação para esta diferença é que em nosso trabalho nós usamos a espectroscopia de massa por tempo de voo que permite coletar em paralelo, sem discriminação, todos os tipos de íons produzidos na ionização e com isso podemos comparar diretamente a abundância de cada íon, enquanto que Weiss *et al.* utilizaram a espectroscopia de massa a qual permite coletar somente um tipo de íon em cada experimento. Comparações com os espectros de fotoelétrons permitiram que assinalássemos os estados correspondentes a várias estruturas largas nos espectros de produção parcial de íons. Os dois primeiros estados, 1^2A_1 , 1^2B_2 , são estados ligados e são responsáveis pela formação do O_3^+ . O estado 1^2A_2 foi identificado como dissociativo e o 2^2B_1 como pré-dissociativo com vibrações de extensão simétricas. Estes estados apresentaram picos no espectro de produção parcial de O_2^+ e não no espectro de O_3^+ . A energia cinética liberada na quebra da molécula foi

calculada em função da energia do fóton e mostrou que a energia cinética para o O^+ é maior que a do O_2^+ .

Um número ainda menor de estudos experimentais e teóricos em fotoabsorção, fotodissociação, e espectroscopia Auger resonante do ozônio é encontrado na região da borda K. Pode-se citar Banna *et al.* [30], Gejo *et al.* [32, 33], Naves de Brito *et al.* [31], Stranges *et al.* [34], Rosenqvist *et al.* [35], Wiesner *et al.* [17] e Mocellin *et al.* [36]. Como os orbitais de caroço são localizados em um sítio atômico eles sentem somente o ambiente atômico local. Então a espectroscopia de nível de caroço é uma ferramenta perfeita para se estudar os diferentes sítios atômicos e a estrutura eletrônica das moléculas. A molécula de ozônio é composta de três átomos de oxigênio, Fig. 4.1. Estes átomos estão dispostos em forma de V com um ângulo de ligação de 116.8° e o comprimento das ligações de $1.27 \text{ \AA}$ no estado fundamental [37]. Esta molécula é plana com simetria C_{2v} . Os três átomos de oxigênio estão em ambientes quimicamente diferentes. Um sítio consiste no átomo de oxigênio central (O_C), está no centro da molécula em V, e outro consiste nos dois átomos terminais (O_T). A distinção dos dois sítios pode ser feita graças ao deslocamento em energia existente para ionizar os elétrons na camada interna destes átomos.

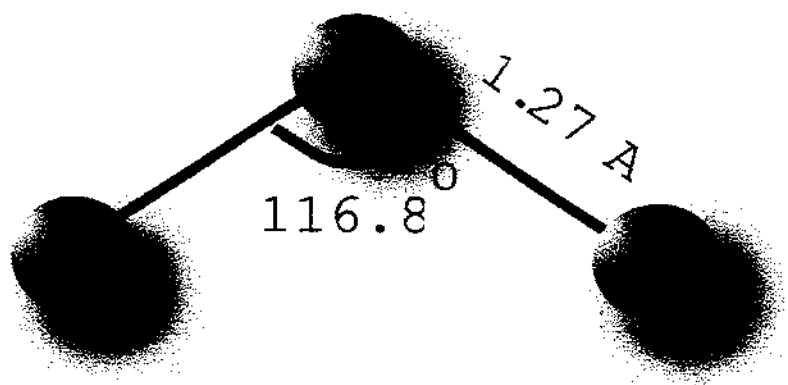


Figura 4.1: Desenho representando a molécula de ozônio.

A estrutura eletrônica do ozônio no estado fundamental pode ser escrita como:

Caroço: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$

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

Vazios: $2b_1^0 7a_1^0 5b_2^0$

Onde o orbital molecular (MO) mais interno $1a_1$ corresponde ao orbital $1s$ do átomo de oxigênio central, e os MO degenerados $2a_1$ e $1b_2$ são combinações pares e ímpares do orbital $1s$ dos átomos de oxigênio terminal, respectivamente. Apesar do MO $2b_1(\pi^*)$ ⁵ ser vazio na descrição de camada fechada, ele deve ser tratado de maneira igual ao MO $1a_2$ por causa da natureza biradical.

Em 1977, Banna *et al.* mediram o primeiro espectro de fotoemissão de raios X. Mesmo para uma resolução moderada, eles foram capazes de resolver dois picos separados de 4.7 eV. Os picos estão relacionados aos fotoelétrons do nível $1s$ dos átomos terminais e do átomo central do oxigênio. A energia de ligação para o orbital $1s$ dos átomos terminais é de 541.61 eV e do átomo central é de 546.17 eV. Mais recentemente, Wiesner *et al.* mediram o espectro de fotoemissão de raios X do ozônio com uma resolução muito maior [17]. Além de confirmar a separação entre os picos, eles também observaram que a largura do pico $O_C 1s^{-1}$ é maior do que o $O_T 1s^{-1}$, isto é 0.75 e 0.63 eV, respectivamente. Uma explicação possível é que em cada caso as progressões vibracionais populadas são diferentes. O primeiro espectro de absorção de raios X do ozônio foi obtido por Gejo *et al.* usando radiação síncrotron como fonte excitadora. Na sequência Naves de Brito *et al.* mediram a produção total de íons (TIY) na borda K com melhor resolução e menos contaminação de oxigênio, e depois Stranges *et al.* mediram este espectro a 0° e 90° com relação ao plano de polarização da luz, com resolução ainda melhor que as anteriores (Fig. 4.2). Este espectro apresenta picos de absorção bem separados não somente entre o ozônio e o oxigênio, mas também entre as estruturas do ozônio correspondentes a transições entre

⁵ π^* e σ^* referem-se ao caráter local do orbital para o qual o elétron de caroço será excitado.

o átomos de oxigênio terminais e central aos dois orbitais moleculares vazios com menores energia. As seguintes ressonâncias são identificadas neste espectro: a primeira em 529.4 eV corresponde a transição $O_{T1s} \rightarrow 2b_1(\pi^*)$, e a segunda estrutura em 535.0 eV é devido a duas transições parcialmente sobrepostas, $O_{C1s} \rightarrow 2b_1(\pi^*)$ (aproximadamente 534.4 eV) e $O_{T1s} \rightarrow 7a_1(\sigma^*)$ (aproximadamente 536.0 eV). Após estes dois picos bem separados aparece no espectro uma banda bem larga com várias estruturas, que inclui os limites de ionização do $O1s$. Stranges et al. identificaram as excitações de caroço para todo o espectro usando cálculos *ab initio*. Os espectros de tempo de voo (TOF) do ozônio em 0° e 90° com relação ao plano de polarização da luz, para as diferentes ressonâncias identificadas no espectro de absorção foram medidos primeiramente por Gejo *et al.* [33] e depois por Stranges *et al.*. No primeiro trabalho a fotoionização da segunda banda é medida em uma energia apenas, enquanto que no trabalho de Stranges *et al.* duas energias são medidas dando picos para o fragmento O_2^+ de forma diferente confirmando a contribuição de dois estados para esta banda.

Naves de Brito et al. mostraram usando técnicas de multicoincidência, que existe uma seletividade na quebra de ligação quando a molécula de ozônio é excitada do $O_{T1s} \rightarrow 7a_1(\sigma^*)$. A seletividade foi explicada devido à distensão da ligação durante o tempo de vida do caroço que é da ordem de fentossegundos e este efeito foi chamado de “memória da excitação em fentossegundos”. Estudos de espectroscopia de elétrons feitos por Rosenqvist *et al.* para a mesma excitação mostraram também que a dissociação ocorre em competição com o decaimento Auger ressonante, este processo é descrito como dissociação ultra-rápida [38]. Então, ainda que o tempo de vida do estado de caroço excitado seja muito pequeno significativo movimento nuclear pode ocorrer. Nos estudos apresentados por Naves de Brito *et al.* e Rosenqvist *et al.*, um estado excitado fortemente dissociativo foi criado pela promoção de um elétron de um orbital não-ligante para um orbital fortemente anti-ligante. No trabalho de Mocellin *et al.* o elétron de caroço é promovido para o contínuo

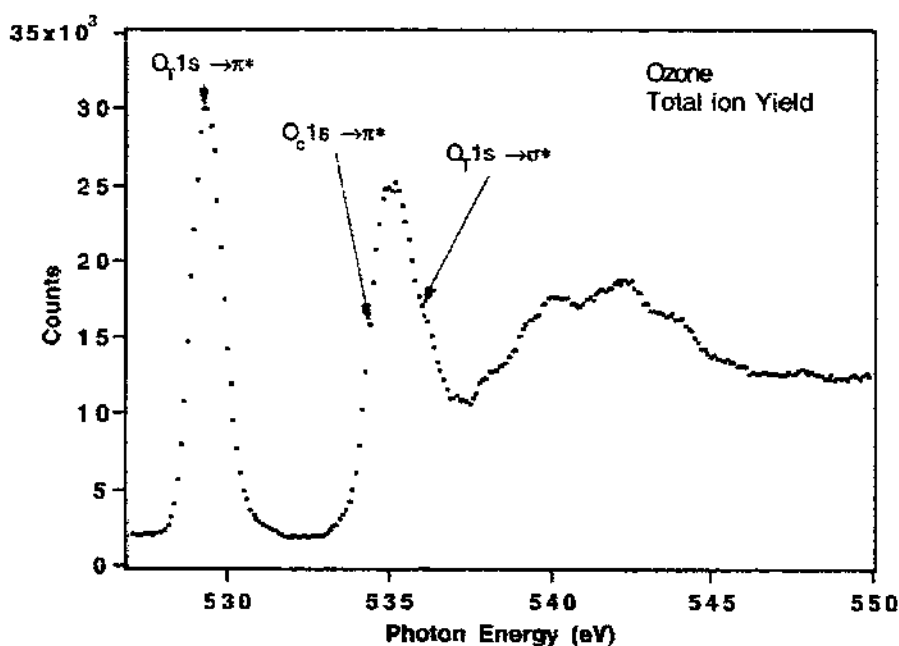


Figura 4.2: Espectro de Produção Total de Íons do O1s da molécula de ozônio. Cada pico é denominado de acordo com o estado orbital excitado.

e uma dissociação seletiva de sítio foi observada dependendo se o átomo de oxigênio ionizado eram os terminais ou o central. Esta dissociação seletiva de sítio foi explicada pela influência do movimento nuclear no estado intermediário. Este movimento leva à quebra de simetria e ao enfraquecimento de ligações específicas.

4.3 Produção de Ozônio

O ozônio pode ser gerado de várias formas. A maioria requer a quebra da ligação da molécula de oxigênio formando dois átomos de oxigênio. Estes átomos reagem com as moléculas de oxigênio para formar ozônio. Outra possibilidade é a excitação da molécula de O_2 , esta molécula se recombina com uma molécula no estado fundamental para formar $O_3 + O$.

Neste trabalho o ozônio foi gerado usando um gerador comercial de ozônio que quebra as moléculas de O_2 com uma descarga elétrica. O gás de O_2 entra no gerador

e passa através de um campo elétrico forte, onde um grande número de moléculas se quebram. Os átomos de oxigênio resultantes desta quebra reagem com O_2 para formar ozônio. O gás que sai do gerador de ozônio é aproximadamente uma mistura de 10% de ozônio e 90% de oxigênio, esta é uma concentração de ozônio insuficiente para fazer bons experimentos. Então, esta mistura tem que passar por um sistema que vai purificá-la, ou seja, diminuir a concentração de O_2 . Um diagrama do sistema de gás é mostrado na Fig. 4.3.

A alta reatividade do ozônio demanda o uso de materiais que não sejam afetados pela sua forte capacidade de oxidação. Por exemplo, vidro, Teflon, viton e ouro. O ozônio ataca o aço inox e o cobre depois de algumas horas. Portanto, no sistema de gás os tubos são de Teflon flexível, as válvulas são compostas de vidro e Teflon, o tubo em U e o reservatório onde o ozônio é armazenado são feitos de vidro Pirex.

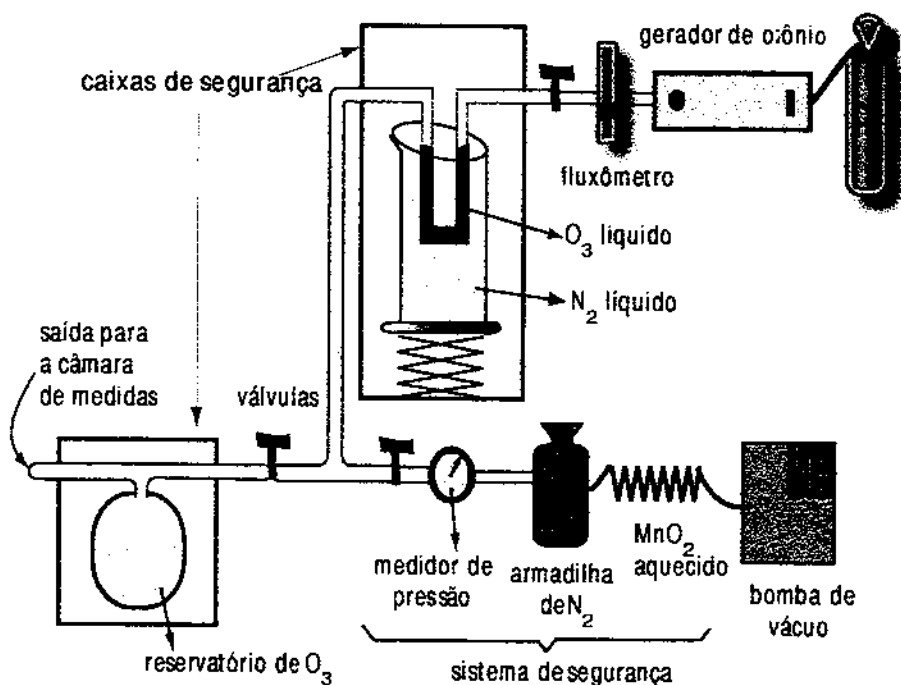


Figura 4.3: Representação do sistema de produção e purificação do ozônio.

Todo o sistema de produção consiste basicamente de um cilindro de O_2 comercial de alta pureza conectado ao gerador de ozônio. O gerador é conectado ao sistema de purificação através de tubos de Teflon. Todas as conexões são feitas pelo aquecimento dos tubos de Teflon que dilatam e são encaixados nas válvulas, conectores, etc. Este tipo de conexão veda o sistema para vácuo primário ($\approx 10^{-3}$ mbar). O fluxo de gás entre o gerador e o sistema de purificação é controlado por um fluxômetro (0.2-2.5 lpm de ar). O sistema tem uma bomba e um medidor de vácuo primário, para mantê-lo sob vácuo e controlar a pressão no sistema que aumenta muito (≈ 20 mbar) quando o O_2 e o O_3 passam de líquido para gás. A próxima parte consiste de um tubo de Pirex em forma de U resfriado externamente por nitrogênio líquido ($-196^\circ C$). Tanto o oxigênio (ponto de ebulição $-182.8^\circ C$) quanto o ozônio (ponto de ebulição $-111.7^\circ C$) ficam presos na forma de um líquido de cor violeta neste tubo em U. Produzir ozônio no gerador por aproximadamente 12 minutos armazena uma quantidade suficiente de gás. Este ponto é crucial pois gerar ozônio por um longo tempo leva a um aumento de pressão no sistema que pode resultar numa explosão. Outros parâmetros que devem ser observados para se evitar problemas são, a pressão de oxigênio deve ser de 1 atm, pressões maiores podem danificar o gerador, o fluxo de gás da ordem de 0.5 lpm e a pressão no sistema não deve ultrapassar 20 mbar.

Depois dos 12 min o gerador é desligado e então começa o procedimento para eliminar O_2 da mistura. Este procedimento consiste na remoção do nitrogênio líquido, e como consequência o aumento da temperatura. O primeiro líquido a vaporizar é o O_2 , que é então bombeado para fora do sistema pela bomba de vácuo. Antes que a temperatura suba acima do ponto de ebulição do ozônio o nitrogênio líquido é recolocado no exterior do tubo em U. Aqui cabe mais uma observação, as temperaturas dos pontos de ebulição citadas acima foram determinadas para a pressão atmosférica, quando se trabalha em vácuo, pressões menores, estas temperaturas irão variar. Então, o que se faz é não se

aproximar muito do limite de temperatura e monitorar também a pressão, pois se a pressão sobe significa que o líquido está evaporando. Este procedimento é repetido pelo menos três vezes. Depois, o gás purificado é esquentado e colocado em um reservatório de vidro que está conectado a câmara experimental. Com isso a etapa de produção de ozônio está terminada. Este reservatório fornece ozônio a uma pressão de 10^{-5} mbar por aproximadamente 2 horas. Medidas de espectros de absorção, onde os picos de oxigênio e ozônio aparecem próximos e podem ser comparados, mostraram que as amostras obtidas após este procedimento têm até 97 % de ozônio.

Outro procedimento de segurança que deve ser seguido é com relação às bombas de vácuo. O ozônio em contato com o óleo da bomba pode explodir. Para evitar que o ozônio entre em contato com o óleo coloca-se antes das bombas de vácuo armadilhas aquecidas de MnO_2 que produzem a quebra a molécula de ozônio e ou armadilhas de nitrogênio líquido que mantêm o ozônio preso em forma de líquido.

Bibliografia

- [1] O. R. Wulf, Proc. Natl. Acad. Sci. 16, 507 (1930).
- [2] E. C. Y. Inn, Y. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. 43, 870 (1953).
- [3] M. Ogawa, G. R. Cook, J. Chem. Phys. 28, 173 (1958).
- [4] L. T. Molina, M. J. Molina, J. Geophys. Res. 91, 14501 (1986).
- [5] N. J. Mason, J. M. Gingell, J. A. Davies, H. Zhao, I. C. Walker, M. R. F. Siggel, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29, 3075 (1996).
- [6] W. M. Johnstone, N. J. Mason, W. R. Newell, P. Biggs, G. Marston, R. P. Wayne, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, 3873 (1992).
- [7] P. J. Hay, T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 67, 2290 (1977).
- [8] W. A. Goddard III, T. H. Dunning, Jr., W. J. Hunt, P. J. Hay, Acc. Chem. Res. 6, 368 (1973).
- [9] K-H. Thunemann, S. D. Peyerimhoff, R. Buenker, J. Mol. Spect. 70, 432 (1978).
- [10] J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, J. W. Gallagher, J. Phys. Ref. Data 16, 911 (1987).
- [11] C. R. Brundle, Chem. Phys. Lett. 26, 25 (1974).

- [12] J. M. Dyke, L. Golov, N. Jonathan, A. Morris, and M. Okuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 70, 1828 (1974).
- [13] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* 24, 149 (1974).
- [14] M. J. Weiss, J. Berkowitz, and E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* 66, 2049 (1977).
- [15] J. T. Moseley, J. -B. Ozenne, P. C. Cosby, *J. Chem. Phys.* 74, 337 (1981).
- [16] S. Katsumata, H. Shiromaru, and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 1784 (1984).
- [17] K. Wiesner, L. Rosenqvist, A. Naves de Brito, M. Bässler, A. Ausmees, R. Feifel, I. Hjelte, S. L. Sorensen, C. Miron, H. Wang, M. N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm (unpublished).
- [18] A. Mocellin, K. Wiesner, F. Burmeister, O. Björneholm, A. Naves de Brito, *J. Chem. Phys.* 115, 5041 (2001).
- [19] J. Hay, T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* 67, 2290 (1977).
- [20] W. D. Laidig, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 74, 3411 (1981).
- [21] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6047 (1975).
- [22] R. P. Messmer, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 65, 779 (1976).
- [23] L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. Von Niessen, W. P. Kraemer, *Mol. Phys.* 34, 381 (1977).
- [24] N. Kosugi, H. Kuroda, S. Iwata, *Chem. Phys.* 58, 267 (1981).
- [25] P-A. Malquist, H. Ågren, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 98, 444 (1983).
- [26] P. Decleva, D. De Alti, A. Lisini, *J. Chem. Phys.* 89, 367 (1988).

- [27] T. Schmelz, G. Chambaud, P. Rosmus, H. Köppel, L. Cederbaum, H. -J. Werner, Chem. Phys. Lett. 183, 209 (1991).
- [28] A. J. McKellar, D. Heryadi, D. L. Yeager, J. A. Nichols, Chem. Phys. 238,1 (1998).
- [29] J. Ivanic, G. J. Atchity, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 107, 4307 (1997).
- [30] M. S. Banna, D. C. Frost, C. A. McDowell, L. Noodleman, B. Wallbank, Chem. Phys. Lett. 49, 213 (1977) .
- [31] A. Naves de Brito, S. Sundin, R. R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. L. Sorensen, O. Björneholm, Chem. Phys. Lett. 328, 177 (2000).
- [32] T. Gejo, K. Okada, T. Ibuki, Chem. Phys. Lett. 277, 497 (1997).
- [33] T. Gejo, K. Okada, T. Ibuki, J. Phys. Chem. 103, 4598 (1999).
- [34] S. Stranges, M. Alagia, G. Fronzoni, P. Decleva, J. Phys. Chem. A 105, 3400 (2001).
- [35] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bässler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M. N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm, S. L. Sorensen, J. Chem. Phys. 115, 3614 (2001).
- [36] A. Mocellin, P. Morin, C. Miron, M. Simon, K. Le Guen, D. Ceolin, K. Wiesner, S. L. Sorensen, O. Björneholm, A. Naves de Brito, unpublished. (artigo A.3)
- [37] T. Tanaka, Y. Morino, J. Mol. Spectry. 33, 538 (1970).
- [38] P. Morin, I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56, 1913 (1986).

Capítulo 5

Conclusão

Nesta tese utilizamos as técnicas de multicoincidência para estudar diferentes aspectos da dissociação das moléculas de ozônio, água, nitrogênio e outras. Propriedades eletrônicas apresentadas no capítulo 2, tais como, dissociação ultra-rápida, quase-alinhamento de moléculas, seletividade de sítio foram exploradas nos diversos trabalhos desenvolvidos. A ionização e a dissociação de moléculas excitadas é um assunto intimamente relacionado ao problema da relaxação da valência e de seu acoplamento com o movimento nuclear. O desenvolvimento das fontes de radiação síncrotron no mundo e seu fácil acesso aumentou o interesse no estudo de moléculas excitadas. A principal diferença entre a radiação síncrotron e as fontes convencionais é a possibilidade de controlar a energia depositada nas moléculas abrindo um variado leque de opções de estudos.

No artigo 1 apresentamos a fragmentação da molécula da água excitada ressonantemente no caroço e o subsequente decaimento Auger usando-se a espectroscopia de coincidência elétron-íon (PEPICO). O padrão de dissociação do H_2O e do D_2O foram usados qualitativamente para revelar que a natureza anti-ligante do estado intermediário de caroço excitado é forte o suficiente para causar apreciável dissociação do H_2O^* (D_2O^*) em $HO^* + H$ ($DO^* + D$) durante o tempo de vida (3.3 fs) da vacância de caroço do $O1s$. Um modelo simples baseado no tempo de vida da vacância de caroço como um cronômetro interno em fentossegundos (the core hole clock) foi apresentado, e usado para apresentar

um valor quantitativo aproximado de 4.0 fs para o tempo de dissociação característico da molécula de água excitada no nível de caroço. O resultado indica um caráter substancialmente anti-ligante do orbital molecular para o estado excitado no caroço $1s^{-1}4a_1$ da molécula de água. O modelo dá também informação quantitativa sobre o padrão completo de fragmentação da água depois da excitação. Os resultados mostram que o presente método de comparar a dinâmica de fragmentação da molécula normal e deuterada em combinação com o tempo de vida e o caráter local das vacâncias de caroço podem ser usados em experimentos quantitativos com alto grau de localização espacial e temporal. Em resumo, apresentamos pela primeira vez evidências experimentais da ocorrência de dissociação ultra-rápida na molécula de água após excitação $O1s \rightarrow 4a_1$. Antes deste trabalho havia na literatura uma controvérsia onde vários autores apontavam um caráter não-ligante para o orbital $4a_1$. Nosso estudo apresenta uma evidência clara do caráter anti-ligante deste orbital. Outro ponto importante foi ter introduzido um método inédito para o estudo da dissociação ultra-rápida utilizando espectroscopia de multicoincidência.

No artigo 2 apresentamos pela primeira vez um estudo comparativo dos vários canais de dissociação da molécula de ozônio utilizando a técnica de multicoincidência na faixa de 12 a 21 eV de energia. Apresentamos os espectros de produção total (TIY) e parcial (PIY) de íons que foram medidos com o espectrômetro por tempo de voo no modo de multicoincidência. O espectro de TIY é composto de estruturas largas enquanto que o mesmo espectro para o oxigênio molecular apresenta várias progressões vibracionais. O fragmento O_2^+ é o mais abundante e aumenta para energias de ionização dos fótons mais altas, no intervalo estudado. Comparação com o espectro de fotoelétrons (PES) permitiu a designação de várias estruturas largas observadas nos espectros de PIY. Dois estados, 1^2A_2 (dissociativo) e 2^2B_1 (pré-dissociativo com vibrações simétricas de extensão) foram identificados. Estes estados apresentam picos no espectro de PIY do O_2 que não estão presentes no O_3 . A KER para o O^+ é bem maior que para o O_2^+ .

No artigo 3 fizemos um trabalho na molécula de ozônio utilizando a técnica ES-PEPICO e fomos capazes de identificar uma dissociação seletiva de sítio ligada a ionização no nível $1s$ dos oxigênios central e terminais (O_C ou O_T). A evidência mais forte é um aumento de 48% na produção do canal de dupla coincidência $O_2^+ + O^+$ depois da ionização do sítio comparado ao $O_C 1s^{-1}$. Quando o sítio $O_T 1s^{-1}$ é ionizado a quebra é dominada pelo canal $O_3^+(O 1s^{-1}) \rightarrow O - OO^+(O 1s^{-1}) \rightarrow O^+ + OO^+$. Estas observações foram explicadas em parte pela influência do movimento nuclear no estado intermediário visto que há correlação entre o sítio selecionado e a energia interna do estado ionizado de caroço. Este movimento nuclear quebra a simetria da molécula deixando enfraquecidas ligações específicas. Neste artigo mostramos como o movimento nuclear no estado intermediário junto com a localização dos estados de caroço podem levar a dissociação seletiva da molécula de ozônio. Nos estudos de dissociação seletiva de moléculas é apontado como altamente desejável a observação de mudanças no padrão de dissociação em função do número quântico vibracional do estado intermediário. Embora no caso do ozônio os níveis vibracionais dos vários modos normais impeçam a identificação individual de cada estado vibracional já é possível escolher um grupo destes estados vibracionais. Ao escolher diferentes grupos estamos variando a energia interna do estado intermediário. Uma das grandes contribuições deste artigo foi demonstrar que de fato para o ozônio padrões sensivelmente diferentes de fragmentação foram observados em função do grupo de estados vibracionais populados no estado intermediário. Isto foi interpretado como uma demonstração de que o movimento nuclear no estado intermediário cujo tempo de vida é de poucos femtossegundos pode influenciar o padrão de dissociação após ionização de elétrons de orbitais de camada interna.

No artigo 4 apresentamos espectros de multicoincidência para as moléculas de nitrogênio, ácido fórmico e metacrilato de metila que foram usadas como exemplo para demonstrar como a excitação de caroço por radiação síncrotron linearmente polarizada

pode ser utilizada para sondar a simetria local dos orbitais moleculares. Este trabalho foi desenvolvendo utilizando-se uma nova estação experimental que pode girar em torno do feixe de luz e que foi desenvolvida no LNLS. Efeitos de quase-alinhamento foram observados na largura dos picos dos espectros PEPICO das três moléculas. Isto mostra que a localidade da excitação de caroço e o quase-alinhamento precisam ser levados em conta mesmo para moléculas grandes com mais do que três átomos. Nós também observamos mudanças no efeito de quase-alinhamento para diferentes fragmentos na mesma molécula. A simetria do estado final pode ser inferido pela forma da linha dos picos de multico incidência se o detector for colocado em duas posições; perpendicular e paralelo ao vetor campo elétrico da radiação. Em resumo, demonstramos que mesmo para algumas moléculas poliatômicas, a excitação de orbitais de camadas internas totalmente simétricos para orbitais desocupados cuja simetria local é semelhante aos orbitais π^* e σ^* levam ao quase-alinhamento destas moléculas excitadas. Tal alinhamento ocorre em relação à direção do vetor campo elétrico de polarização do feixe de luz síncrotron. Uma das consequências deste estudo é que um melhor conhecimento da energia cinética de quebra de algumas das ligações destas moléculas pode ser obtido. Informação da simetria local de alguns orbitais desocupados também pode ser obtida.

No artigo 5 apresentamos um trabalho de instrumentação de um analisador de elétrons utilizado nas medidas do artigo 3. Este trabalho permitiu que melhorássemos substancialmente a resolução do analisador de elétrons para elétrons de alta energia cinética, fato essencial para permitir a realização dos estudos descritos com o ozônio. A melhora na resolução foi consequência do desenvolvimento de um novo sistema de lentes eletrostáticas composta de quatro elementos cônicos.

A continuação deste trabalho vai na direção de aproveitar esta nova câmara experimental rotativa e a melhora na resolução temporal do sistema de aquisição dos dados. Um estudo que fizemos e vamos repetir com esta nova instrumentação é a produção total

e parcial de íons para o ozônio para excitações ressonantes do orbital interno $O1s$ para orbitais desocupados. Nosso objetivo é determinar a contribuição de todos os canais de dissociação desta molécula. Este trabalho não é apresentado nesta tese por não estar definitivamente concluído. Estamos planejando o desenvolvimento de um espectrômetro do tipo TOF de elétrons onde usaríamos a resolução temporal do anel de armazenamento do síncrotron que pode operar no modo single bunch para fazermos os experimentos de coincidência. Assim, o start da coincidência seria dado pelos elétrons do anel e com isso os elétrons da ionização podem ser analisados em energia cinética.

Apêndice A

Artigos



ELSEVIER

20 August 1999

Chemical Physics Letters 309 (1999) 377–385

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water

A. Naves de Brito ^{a,b,*}, R. Feifel ^c, A. Mocellin ^a, A.B. Machado ^b, S. Sundin ^{d,1},
I. Hjelte ^c, S.L. Sorensen ^d, O. Björneholm ^c

^a Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Box 6192, CEP 13083-360 Campinas SP, Brazil

^b Institute of Physics, Brasília University, 70 910 900 Brasília DF, Brazil

^c Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden

^d Department of Synchrotron Radiation Research, Institute of Physics, University of Lund, Box 118, S-221 00 Lund, Sweden

Received 22 March 1999; in final form 15 June 1999

Abstract

The fragmentation of the water molecule upon resonant core excitation and subsequent Auger decay has been studied by electron-ion coincidence spectroscopy. A qualitative comparison between the fragmentation patterns for H₂O and D₂O reveals that the anti-bonding nature of the core-excited (*) intermediate state causes appreciable dissociation of the H₂O* (D₂O*) into HO* + H (DO* + D) during the lifetime (3.3 fs) of the O1s core hole. A 'core-hole clock' model is used to derive approximate quantitative values for the characteristic dissociation time of the core-excited water molecule. The results demonstrate how such a procedure is useful for quantitative experiments with a very high degree of spatial and temporal localization. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water is one of the most important molecules to mankind; in gaseous, liquid and solid form it is an abundant ingredient in our natural environment and, because of this, it is of tremendous importance in chemistry and biology. The dissociation of water is thought to have played a fundamental role in the origin of life; solar radiation excited and dissociated

H₂O, N₂ and CO or CO₂ in Earth's primeval atmosphere, the fragments of which subsequently reacted and formed more complex molecules, such as amino acids [1]. The dissociation of water may also be important as a component process in future energy systems, based upon combustion of H₂. On a molecular orbital level, dissociation is achieved by excitation of the molecule into a repulsive electronic state. Such states may consist of an excited electron occupying a previously empty anti-bonding orbital, or one or more holes formed in the valence levels. These states may be reached by excitation with ultraviolet radiation [2], but alternative ways of reaching similar states are through core excitation with soft X-rays and subsequent Auger decay. In

* Corresponding author. Fax: +55 19 287 4632; e-mail: amaldo@lnls.br

¹ Present address: Swedish Institute of Metals Research, Drottning Kristinas väg 48, S-114 28 Stockholm, Sweden.

some systems, such as HBr [3,4], HCl [5–8], and H_2S [9], the repulsive nature of the first core-excited intermediate state is sufficiently strong to cause appreciable dissociation of the molecule during the lifetime of the core-excited state. This may be qualitatively understood if the $Z+1$ approximation is used [10], in which the core-excited atom can be thought of as replaced by the subsequent atom in the periodic table. HBr^* , HCl^* and H_2S^* (* denotes a core excitation) can thus be treated as HKr , HAr and H_2Cl , respectively. As the excitation is sudden, the core-excited molecules are created in the geometry of the ground state, which in these systems is a highly repulsive geometry, resulting in rapid dissociation. All core-excited states in these systems are not, however, repulsive, but there are bound core-excited states of Rydberg character at higher energies. Water in the first core-excited state, H_2O^* , within this model would be similar to H_2F , and the state should be repulsive [11]. However, the exact nature of this and the other core-excited states of H_2O has been debated: calculations indicate a mixing of molecular orbital and Rydberg character [11–14]. The core-hole lifetime of O1s, determined from experimental linewidths, is also quite short and, only very recently, the existence of dissociation of molecular water on the femtosecond timescale was suggested by experiments [15]. There are also indica-

tions of ultrafast dissociation for solid water [16,17]. In this Letter, we will use a novel approach to the study of the dynamics of ultrafast dissociation. We will present photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) measurements for H_2O and D_2O . Based on differences in the fragmentation patterns for the two molecules, we will explore a feature of spectroscopy involving Auger decay, namely the possibility of obtaining temporal information on a timescale corresponding to the lifetime of the core hole, i.e. a few femtoseconds [7,9,18]. With some simplifying assumptions, the comparison between the fragmentation patterns for H_2O and D_2O will allow us to derive quantitative values for the characteristic dissociation time of the core-excited water molecule.

2. Experimental

The experiments were performed at the Brazilian national laboratory for synchrotron radiation, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), in Campinas, Brazil [19]. The beamline includes a spherical grating monochromator, and provides linearly polarized bending magnet radiation. The present experiments were performed with a photon energy resolution of approximately 0.5 eV at the energy corresponding to the O1s excitations, i.e. 530

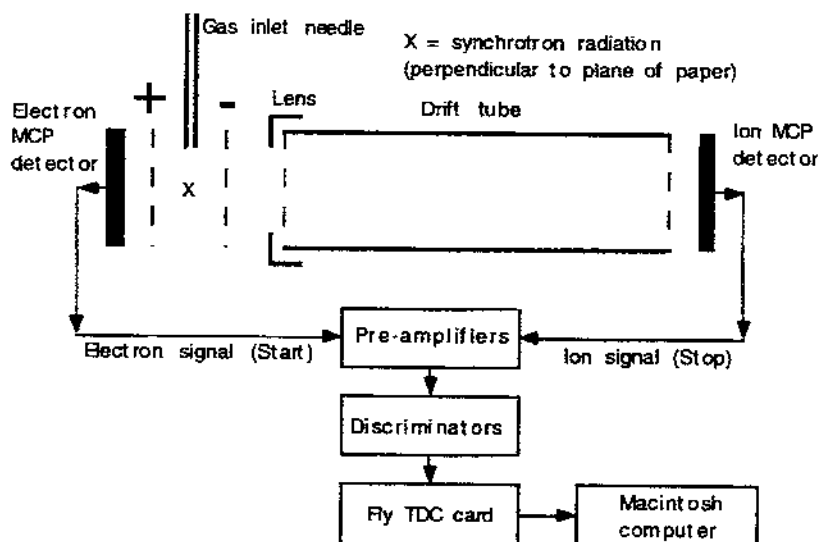


Fig. 1. A schematic representation of the PEPICO experiment.

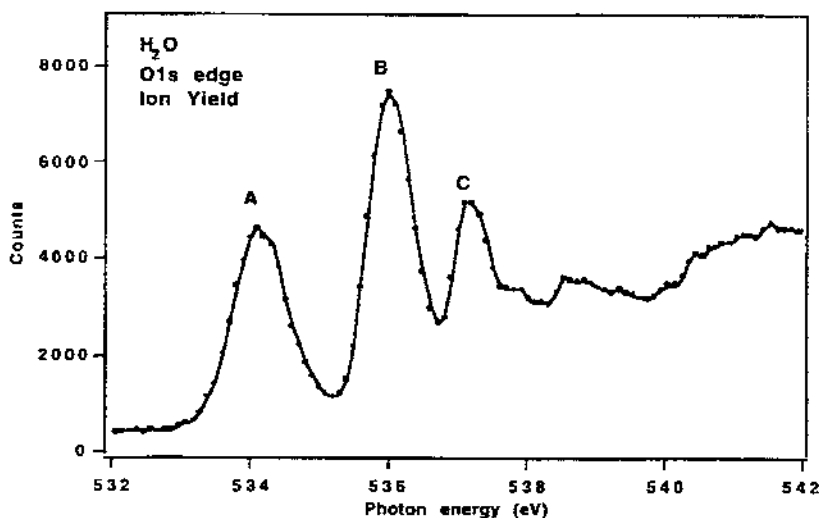


Fig. 2. O1s X-ray absorption spectrum of H_2O measured by total ion yield.

eV. A differential pumping stage separates the beam line from the end station, which is equipped with a Wiley-MacLaren-type time-of-flight mass spectrometer for PEPICO measurements, constructed at the Institute of Physics, Brasilia University, Brasilia, Brazil [20] (Fig. 1).

In this, a photoelectron or Auger electron emitted from the excited molecule will be accelerated to a multi channel plate (MCP), where its arrival starts the flight time determination of the corresponding ion, which is accelerated in the opposite direction and later detected at another MCP. The flight time of the ions is used to determine their charge to mass ratios, but also the kinetic energy release (KER) in possible dissociation events [21]. Using the Simlon software package [22], we have simulated the trajectories of ions departing perpendicular to the TOF axis with kinetic energy of 50 eV with masses ranging from 1 to 20 a.m.u., i.e. the relevant charge-to-mass ratio interval for investigations of H_2O and D_2O . As the simulation shows, these ions actually are effectively collected at the ion MCP, and since the kinetic energy of the fragments in reality is close to 1 eV, we do not expect significant discrimination of ions in the present case.

H_2O with a purity > 99.999% was obtained from the LNLS chemistry laboratory, and D_2O with a deuterium purity of > 99.8% was obtained from Dr. Glaser AG, Basel, Switzerland. An effusive jet of

H_2O or D_2O vapor was allowed to cross the synchrotron radiation beam in the ionization region (labelled X in Fig. 1).

3. Results and discussion

The measured O1s X-ray absorption spectrum of H_2O is presented in Fig. 2. This spectrum is practically identical to the spectrum for D_2O ². The peaks in the spectrum are due to excitation of the O1s core electron into previously unoccupied orbitals below the ionization limit. The exact nature of these states has been debated; experiment and theory indicate a mixing of molecular orbital and Rydberg characters [11–14]. Peak A has been ascribed to the $1s^{-1}3s_{a_1}/4a_1$, final state, peak B to the $1s^{-1}2b_2/3pb_2$ final state, and peak C to the $1s^{-1}3pb_1/3pa_1$, final state [11–14]. Peaks A and B have been determined to have a full width at half maximum of 0.9 and 0.75 eV, respectively, considerably more than 0.15 eV, the intrinsic lifetime width of the O1s core hole [11]. This can be attributed to differences between the geometries of the ground and core-excited states.

² We recorded the D_2O ion yield spectrum and it is essentially the same as for H_2O . The same similarity between a 'normal' and a deuterated species has been reported for NH_3/ND_3 [11].

According to the Franck–Condon principle in the case of a bound core-excited state, many different vibrational states will be populated. If, on the other hand, the core-excited state is dissociative, the Franck–Condon picture predicts a broad, structureless peak. To the best of our knowledge, no vibrational fine structure has been reported for peaks A, B

and C, even in the highest achieved resolution (ca. 0.12 eV) [11]. This suggests that the corresponding electronic states may be dissociative, but the large number of low-energy vibrational modes and the comparatively large lifetime broadening of the O1s core hole may effectively obscure any vibrational fine structure [11].

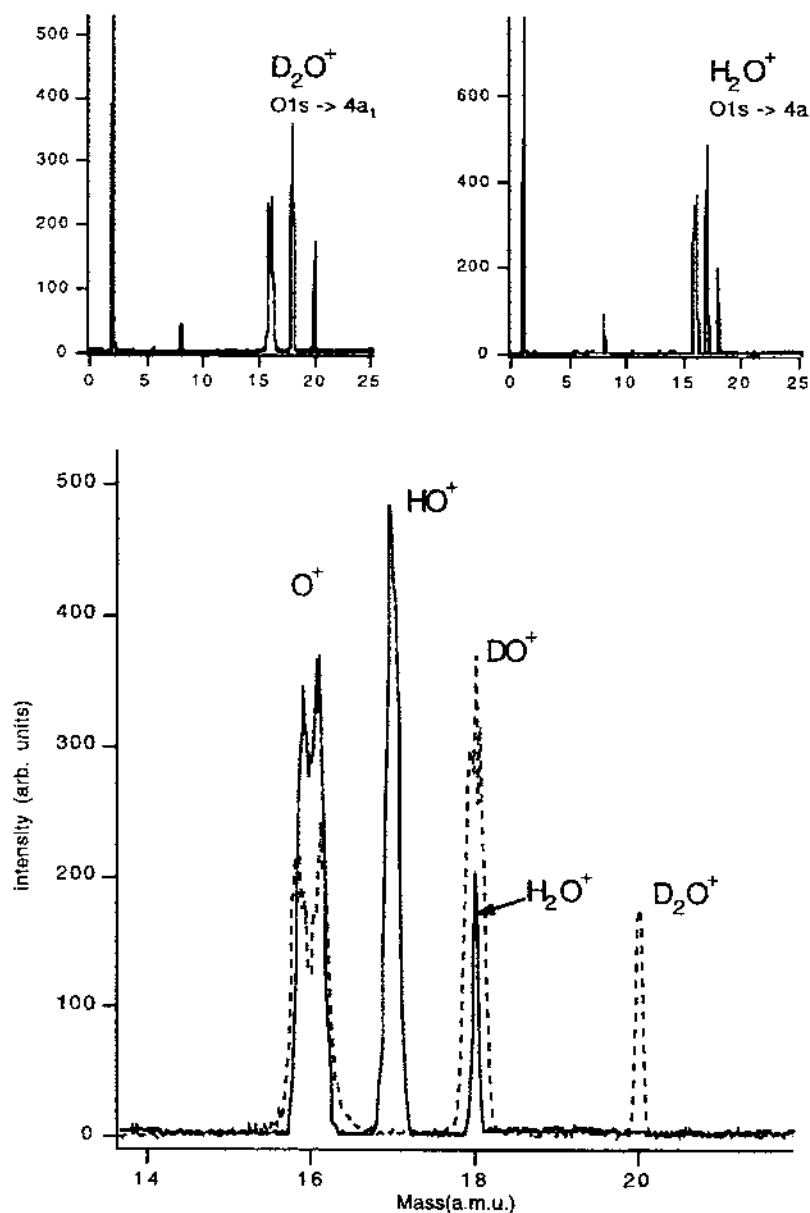


Fig. 3. PEPICO spectra of H_2O and D_2O after excitation to the the $1s^{-1}3s a_1/4a_1$ state (peak A in Fig. 2).

Fig. 3 shows the PEPICO spectra of H_2O and D_2O after excitation to the $1s^{-1}3s_{a_1}/4a_1$ state (peak A). The flight time of the ions can be converted to the corresponding masses, as indicated in the lower part of the figure. The two inserts in the upper part of Fig. 3 are the D_2O and H_2O spectra. From left to right, the peaks correspond to H^+/D^+ , O^{++}/O^+ , OH^+/OD^+ and $\text{H}_2\text{O}^+/\text{D}_2\text{O}^+$. The relative areas of the peaks reflect the relative abundance of each ionic species. It should be noted that for certain ions the peaks are split into two components with somewhat different flight times. This reflects the kinetic energy of fragments created by dissociation, and is thus absent for $\text{H}_2\text{O}^+/\text{D}_2\text{O}^+$. It is also clear from the lower spectrum in Fig. 3 that the O^+ peak is broader in the D_2O spectrum than in the H_2O spectrum, which is connected to the fact that more momentum is gained by the O^+ ion in the D_2O case due to the larger mass of the outgoing D^+ fragment. In order to compare the spectra we have normalized the two spectra shown in Fig. 3 based upon the areas of the H_2O^+ and D_2O^+ peaks.

From the PEPICO spectra, it is immediately clear that a substantial number of molecules dissociate as a result of the core excitation and decay processes, which are illustrated schematically in Fig. 4. Starting

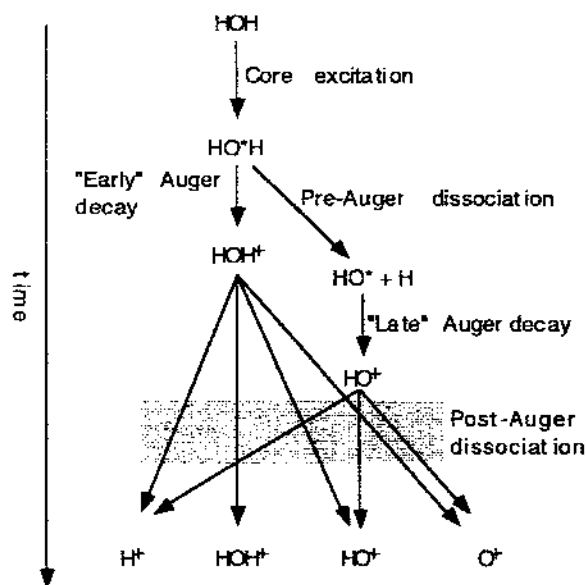


Fig. 4. Schematic bifurcation representation of the core excitation, Auger decay and dissociation processes.

from the top, the molecule is first core excited by absorption of a photon. The core-excited state will undergo Auger decay, the dynamics of which is well described by an exponential function. Some 'early' decays will thus occur very quickly after core excitation into H_2O^* , producing mainly H_2O^+ in an essentially molecular geometry. But some decays, the 'late' ones, occur after a much longer time, and there is a finite probability of dissociation of H_2O^* into $\text{HO}^* + \text{H}$ before the Auger decay, a process which we denote pre-Augur dissociation. The neutral core-excited HO^* will subsequently undergo 'late' Auger decay, producing mainly singly charged HO^+ . In both 'early' and 'late' Auger decays there is also some production of doubly charged H_2O^{2+} and HO^{2+} , respectively, through shake-off processes accompanying the Auger decay. Finally, the H_2O^+ and HO^+ may dissociate into HO^+ and O^+ , a process which we denote post-Augur dissociation.

Inspection of the PEPICO spectra for H_2O and D_2O also reveals that the relative intensity of the unfragmented ion, $\text{H}_2\text{O}^+/\text{O}^+$ and $\text{D}_2\text{O}^+/\text{O}^+$, respectively, is stronger for D_2O than for H_2O ; in fact the same is true for the $\text{H}_2\text{O}^+/\text{HO}^+$ and $\text{D}_2\text{O}^+/\text{DO}^+$ ratios. The electronic structure and dynamics, such as energies of states, Auger decay rates and inter-atomic forces responsible for bonding or dissociation, are practically identical for H_2O and D_2O . The differences in vibrational distributions due to different Franck–Condon factors resulting from the different isotopes will not have any significant effect upon this. The nuclear dynamics, however, are not unaffected by the substitution of H with D, and all movements such as rotations, vibrations and dissociation, are changed. In this case, we will restrict ourselves to dissociation. The repulsive force between the atoms are the same in the H_2O and D_2O cases, but the masses involved are larger for D_2O than for H_2O , making dissociation of D_2O slower than for H_2O . Let us consider the relative intensity of the unfragmented ions, H_2O^+ and D_2O^+ . As seen in Fig. 4 these may only be produced via one single pathway. To increase the relative amount of the unfragmented ion, one or more of the bifurcations leading to dissociation must get a decreased branching ratio. As H_2O and D_2O are electronically identical, but nuclear motion is slower for D_2O , all branching ratios would be identical if the processes

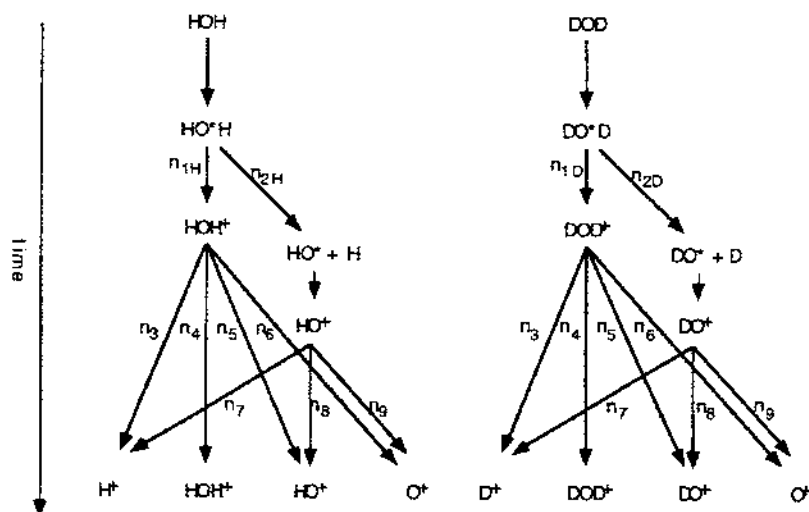


Fig. 5. Schematic representation of the core excitation, Auger decay and dissociation processes with indicated branching ratios.

were not time limited. After the Auger decay, the ions have practically unlimited time to dissociate³, and there should thus not be any appreciable differences between H_2O and D_2O in the post-Augur dissociation pattern⁴. However, the situation is different for the branching ratio of the first bifurcation,

³ The post-Augur dissociation seems to be fast on the timescale of the time-of-flight in the experiment, i.e. microseconds, as no indications of in-flight dissociation could be seen. See also Ref. [24].

⁴ This is true as long as charge-transfer processes between the evolving fragments prior to dissociation do not depend significantly on the hydrogen isotope. Support for neglecting such effects may be obtained from a comparison of the on- and off-resonance fragmentation patterns. Single and double ionisation is possible in both cases; thus the possibility of charge-transfer processes between the evolving fragments prior to dissociation exists. Below resonance there is, however, not any repulsive, short-lived intermediate state, as is the case of on-resonance excitation. The result of such a comparison between the on- and off-resonance (recorded at a photon energy of 300 eV), is that the difference in ratios between H_2O and D_2O are on the order of 1–2% below resonance, but approximately 10 times larger on resonance. Moreover, the ratio differences are in the opposite direction below resonance relative to on resonance. This shows that the weak effects of charge transfer between the evolving fragments prior to dissociation may be neglected relative to the strong effects of the repulsive intermediate state, thus supporting the simplifying assumption of isotope-independent post-Augur dissociation branching ratios.

describing the possible pre-Augur dissociation in the core-excited state. In this case, the process is time limited by the finite lifetime (3.3 fs) of the O1s core hole. As the core-hole lifetime is the same for H_2O^* and D_2O^* , fewer D_2O^* than H_2O^* will undergo pre-Augur dissociation. We thus interpret the observed difference in fragmentation patterns between $\text{H}_2\text{O}^+/\text{HO}^+$ and $\text{D}_2\text{O}^+/\text{DO}^+$ as evidence for the dissociation reaction $\text{H}_2\text{O}^*/\text{D}_2\text{O}^* \rightarrow \text{HO}^*/\text{DO}^* + \text{H}/\text{D}$ occurring on a timescale comparable to the core-hole lifetime of 3.3 fs. Similar conclusions are valid for fragmentation patterns between $\text{H}_2\text{O}^+/\text{O}^+$ and $\text{D}_2\text{O}^+/\text{O}^+$.

We will now attempt to derive a quantitative estimate of the extent of the pre-Augur dissociation. Using the experimental intensities and the bifurcation diagrams of Fig. 5, and a few simplifying assumptions, it is possible to construct a simple quantitative model of the dissociation process, which uses the lifetime of the core hole as an internal femtosecond stopwatch (the so-called 'core-hole clock') [7,9,18]. The first is to neglect double ionization. Using the experimentally detected electron ion-ion coincidences and the ion detection efficiency of the PEPICO spectrometer, we estimate the amount of aborted double-ion fragmentation being measured as electron ion coincidence after resonant Augur decay at this photon energy to be smaller than 7%. Note that only a small fraction of the doubly charge ions

formed will produce events in the PEPICO peaks of interest here. We thus consider the neglect of double ionization to be a reasonable approximation at this level of accuracy.

These simplifying assumptions allow us to derive a number of relations between the experimentally observed relative intensities I of the different ionic species and the branching ratios n_{1H} to n_{7H} (subindex H for H_2O , D for D_2O) describing the relative importance of each branch in each bifurcation. Corresponding branching ratios are supposed to be identical for H_2O and D_2O , except for the first, time-limited one. This results in Eqs. (1)–(10):

$$\frac{I(H_2O^+)}{I(OH^+)} = \frac{n_{1H}n_4}{(n_{1H}n_5 + n_{2H}n_8)}, \quad (1)$$

$$\frac{I(H_2O^+)}{I(O^+)} = \frac{n_{1H}n_4}{(n_{1H}n_6 + n_{2H}n_9)}, \quad (2)$$

$$\frac{I(H_2O^+)}{I(H^+)} = \frac{n_{1H}n_4}{(n_{1H}n_3 + n_{2H}n_7)}, \quad (3)$$

$$\frac{I(D_2O^+)}{I(OD^+)} = \frac{n_{1D}n_4}{(n_{1D}n_5 + n_{2D}n_8)}, \quad (4)$$

$$\frac{I(D_2O^+)}{I(O^+)} = \frac{n_{1D}n_4}{(n_{1D}n_6 + n_{2D}n_9)}, \quad (5)$$

$$\frac{I(D_2O^+)}{I(D^+)} = \frac{n_{1D}n_4}{(n_{1D}n_3 + n_{2D}n_7)}, \quad (6)$$

$$n_{1H} + n_{2H} = 1, \quad (7)$$

$$n_{1D} + n_{2D} = 1, \quad (8)$$

$$n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = 1, \quad (9)$$

$$n_7 + n_8 + n_9 = 1. \quad (10)$$

The first branching ratios n_1 and n_2 , describing the pre-Auger dissociation, cannot be assumed to be identical between H_2O and D_2O . However, a relation between the branching ratios for H_2O and D_2O can be derived by consideration of the dynamics. We assume that the nuclear motion on the potential energy surface can be described by classical mechanics, yielding a ratio between the time t_{HO^*-H} consumed by the HO^*-H system to increase the bond length to d , and corresponding time t_{DO^*-D} for the DO^*-D system to reach the same bond stretching d

to be inversely proportional to the square root of the the $HO-H$ and $DO-D$ reduced masses μ :

$$\frac{t_{HO^*-H}}{t_{DO^*-D}(d)} = \left(\frac{\mu_{DO^*-D}}{\mu_{HO^*-H}} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

This expression explains why HO^*-H moves apart faster than DO^*-D does. We now make our second simplifying assumption, namely, that the HO^*-H/DO^*-D bond is broken at a certain distance, i.e. a certain bondlength increase between the atoms. Let us denote this d_{diss} . This corresponds roughly to the interatomic distance where the potential energy surface flattens out. We thus obtain

$$\frac{t_{diss,HO^*-H}}{t_{diss,DO^*-D}(d_{diss})} = \left(\frac{\mu_{DO^*-D}}{\mu_{HO^*-H}} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

This describes the relation between the times necessary for the HO^*-H and DO^*-D systems to dissociate, the dissociation times t_{diss} and the reduced masses μ . As the Auger decay is described by an exponential with the time constant τ corresponding to the core-hole lifetime, the remaining fraction n of un-decayed core holes at time t is given by

$$n(t) = e^{-t/\tau}. \quad (13)$$

The fraction of core holes remaining at $t = t_{diss}$ will decay after the pre-Auger dissociation has occurred, and is thus equivalent to the branching ratio n_2 . For HO^*-H , the branching ratio n_{2H} is thus

$$n_{2H} = e^{-t_{diss,H_2O}/\tau}. \quad (14)$$

Similarly for DO^*-D :

$$n_{2D} = e^{-t_{diss,D_2O}/\tau}. \quad (15)$$

We now form the ratio of the branching ratios for pre-Auger dissociation for HO^*-H and DO^*-D (Eqs.

Table 1
Experimental intensity ratios of various ions

Ions	Intensity ratio
H_2O^+/OH^+	0.1714
D_2O^+/OD^+	0.1811
H_2O^+/O^+	0.1197
D_2O^+/O^+	0.1440
H_2O^+/H^+	0.0974
D_2O^+/D^+	0.1170

Table 2
Quantitative results for the branching ratios

Branch	Branching ratio
n_{1H}	0.70
n_{2H}	0.30
n_{1D}	0.81
n_{2D}	0.19
n_3	0.36
n_4	0.06
n_5	0.29
n_6	0.29
n_7	0.50
n_8	0.09
n_9	0.41

See also Fig. 5.

(14) and (15)) and insert the relation between the two different dissociation times $t_{\text{diss, HO}^* - \text{H}}$ and $t_{\text{diss, DO}^* - \text{D}}$ (Eq. (12))

$$\frac{n_{1H}}{n_{1D}} = \exp \left[- \frac{t_{\text{diss, H}_2\text{O}}}{\tau} \left(1 + \sqrt{\frac{\mu_{\text{DO}-\text{D}}}{\mu_{\text{HO}-\text{H}}}} \right) \right]. \quad (16)$$

Eq. (16) describes the relative dissociation dynamics in the first bifurcation. We have now derived a set of Eqs. (1)–(10) and (16). We solved these using the experimentally obtained values for the relative intensities of the different ionic species (see Table 1) and a core-hole lifetime of 3.3 fs. The resulting dissociation time is 4.0 fs. The branching ratios are listed in Table 2.

The results presented in Table 2 point to the fact that 30% of the dissociation in water occurs before the Auger decay and the dissociation time is of the same order of magnitude as the core-excited lifetime.

In other molecules for which pre-Auger dissociation has been observed, such as HBr [3,4], HCl [5–8] and H₂S [9], there is a clear distinction between dissociative and Rydberg states in the X-ray absorption spectra. The dissociative states are characterized by broad spectral features, whereas the Rydberg states have narrow peaks. While pre-Auger dissociation has been observed for the dissociative states, no indication of such behavior exists for the Rydberg states. As discussed above, the situation is less clear for H₂O: previous studies indicate a mixing of molecular orbital and Rydberg character for the $1s^{-1}4a_1$ core-excited state [11–14]. In analogy to HBr, HCl, and H₂S, the observed pre-Auger dissoci-

ation after excitation to these states indicates a substantial molecular orbital character for this state.

4. Conclusions

The fragmentation patterns for H₂O and D₂O have been used qualitatively to reveal that the antibonding nature of the core-excited (*) intermediate state is sufficiently strong to cause appreciable dissociation of the H₂O* (D₂O*) into HO* + H (DO* + D) during the lifetime (3.3 fs) of the O1s core hole. A simple model based on the lifetime of the core hole as an internal femtosecond stopwatch (the core-hole clock) has been presented, and used to derive an approximate quantitative value of 4.0 fs for the characteristic dissociation time of the core-excited water molecule. The results indicate a substantial molecular orbital character for the $1s^{-1}4a_1$ core-excited state of the water molecule. The model also yields quantitative information about the complete fragmentation pattern of water after core excitation. The results show that the presented method to compare the fragmentation dynamics for 'normal' and deuterated molecular species in combination with the short lifetime and local character of core holes may be used for quantitative experiments with a very high degree of spatial and temporal localization.

Acknowledgements

This research project has been supported by CNPq (Brazil), the FAP-DF (Brasilia, Brazil), Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher education (STINT), and the Swedish Natural Research Council (NFR). The authors gratefully acknowledge the enthusiastic help of the LNLS staff.

References

- [1] J.-I. Takahashi, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, T. Saito, T. Hosokawa, Y. Utsumi, submitted to Appl. Phys. Lett.
- [2] K.F. Dunn, P.F. O'Neill, R. Browning, C.R. Browne, C.J. Latimer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 79 (1996) 475.

- [3] P. Morin, I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1913.
- [4] Z.F. Liu, G.M. Bancroft, K.H. Tan, M. Schlachter, *Phys. Rev. A* 48 (1993) R4019.
- [5] E. Kukk, H. Aksela, O.-P. Sairanen, S. Aksela, A. Kivimäki, E. Nömmiste, A. Ausmees, A. Kikas, S.J. Osborne, S. Svensson, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4475.
- [6] E. Kukk, H. Aksela, S. Aksela, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. Svensson, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3100.
- [7] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3150.
- [8] D.L. Hansen, M.E. Arrasate, J. Cotter, G.R. Fisher, K.T. Leung, J.C. Levin, R. Martin, P. Neill, R.C.C. Perera, I.A. Sellin, M. Simon, Y. Uehara, B. Vanderford, S.B. Whitfield, D.W. Lindle, *Phys. Rev. A* 57 (1998) 2608.
- [9] A. Naves de Brito, A. Naves de Brito, O. Björneholm, J. Neto, A. Machado, S. Svensson, S. Osborne, A. Ausmees, L. Saethre, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Kivimäki, E. Nömmiste, S. Aksela, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)* 394 (1997) 135.
- [10] P. Morin, M. Lavalée, M. Simon, in: F.J. Wuilleumier, Y. Petroff, I. Nenner (Eds.), *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, Proc. 10th VUV conference, World Scientific, Singapore, 1993, p. 211.
- [11] J. Schirmer, A.B. Trofimov, K.J. Randall, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, Y. Ma, C.T. Chen, F. Sette, *Phys. Rev. A* 47 (1993) 1136.
- [12] G.H.F. Dierksen, W.P. Kraemer, T.N. Rescigno, C.F. Bender, B.V. McKoy, S.R. Langhoff, P.W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1043.
- [13] G.R. Wight, C.E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 4 (1974) 25.
- [14] D.Y. Kim, K. Lee, C.I. Ma, M. Mahalingam, D.M. Hanson, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 5915.
- [15] M.N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, G. Gessner, A. Rüdel, U. Becker, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 300.
- [16] D. Coulman, A. Puschmann, W. Wurth, H.-P. Steinrück, D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 371.
- [17] D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 58 (1990) 93.
- [18] O. Björneholm, A. Nilsson, A. Sandell, B. Hernäs, N. Mårtensson, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1892.
- [19] A.C. Lira, A.R.D. Rodrigues, A. Rosa, C.E.T. Gonçalves da Silva, C. Pardine, C. Scorzato, D. Wisnivesky, F. Rafael, G.S. Franco, G. Tosin, L. Lin, L. Jahnke, M.J. Ferreira, P.F. Tavares, R.H.A. Farias, R.T. Neuenschwander, *Proc. EPAC*, Stockholm, 1998 and references therein.
- [20] A. Naves de Brito et al., to be published.
- [21] M. Simon, T. LeBrun, P. Morin, M. Lavalée, J.L. Maréchal, *Nucl. Instr. Meth. B* 62 (1991) 167.
- [22] D. McGilvery, R. Morrison, Department of Chemistry Monash University, Wellington Road, Clayton, Victoria, Australia.
- [24] T.A. Field, J.H.D. Eland, *Chem. Phys. Lett.* 211 (1993) 436.

Experimental study of photoionization of ozone in the 12 to 21 eV region

A. Mocellin

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Box 6192 CEP, 13084-971 Campinas SP, Brazil
and Institut of Physics Gleb Wataghin, University of Campinas, Brazil

K. Wiesner, F. Burneister, and O. Björneholm

Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden

A. Naves de Brito^{a)}

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Box 6192 CEP, 13084-971 Campinas SP, Brazil
and Institute of Physics, University of Brasilia, Brazil

(Received 20 April 2001; accepted 27 June 2001)

The total and partial ion yield of ozone using time-of-flight is presented. The measurements were done using multicoincidence between a photoelectron and a photoion (PEPICO). Comparison with the photoelectron spectrum and previous measurements using other techniques allowed the assignment of most broad features in the spectra. Kinetic energy released is obtained for O^+ and O_2^+ ions. A discussion about the dissociation channels is included. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1394945]

I. INTRODUCTION

During the last decades, ozone has attracted considerable attention from the general public after it has been pointed out that it presents an absorption band around 4.5 eV. In the stratosphere the presence of the ozone layer blocks biologically harmful UV radiation, due to this band, from reaching earth's surface. Otherwise, the presence of this radiation, strongly absorbed by human tissues, may cause cancer and other diseases. A number of studies present in the literature are concerned about the absorption spectrum below the first ionization threshold at 12.52 eV. The first study showing absorption spectrum above the ionization threshold comes from Ogawa and Cook.¹ However, few studies can be found above this limit.²⁻⁴ An understanding of the ozone photochemistry above the ionization limit shall give key information on understanding the formation and destruction of ozone in higher atmosphere. In fact, ionic species are known to be extremely reactive and even a small number of these species may play an important role in ozone production and destruction in the stratosphere.

More studies can be found in the literature related to the photoelectron spectra where the different ionic states are assigned.⁵⁻⁸ In our present studies the assignments from the photoelectron spectrum (PES) states will be used in the understanding of the ion yield spectrum above the ionization threshold. Very recently, both PES and resonant Auger spectra were recorded using synchrotron radiation as excitation source.⁹ Valence ionic states can be resonantly populated even outside the ground state's Franck-Condon region. These other unknown states can be important to explain predissociation of the states reached through direct photoionization. See for example studies on O_2 .¹⁰

The absorption above ionization threshold is closely related to the total ion yield spectrum where for each photon

absorbed an ion is produced. Different dissociation channels may produce different composition of an ion and neutral fragments. Therefore, following each partial ion yield, important information about each dissociation channel for a certain state can be obtained. In this work, we present the partial ion yield of ozone between 12 and 21 eV. The assignments of these spectra are also discussed.

II. EXPERIMENT

Synchrotron radiation from the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS)¹¹ was used. The excitation beam was monochromatized by a toroidal grating monochromator (TGM) beamline that provides linearly polarized bending magnet radiation. The usable photon energy range in this beamline is from 12 to 300 eV.¹² The photon energy resolution, from 12 to 30 eV, is given by $E/\Delta E = 550$. This allows experiments with vibrational resolution to be performed.

The ions produced by photoionization and photodissociation were detected using a time-of-flight (TOF) mass spectrometer of Wiley-MacLaren type, constructed at the Institute of Physics, Brasilia University, Brasilia, Brazil.¹³

The axis of the TOF spectrometer is perpendicular to the photon beam and in the plane of the storage ring. A strong electric field is applied in the ionization region to collect one electron in the detector positioned in front of TOF tube, creating a start signal. The ions produced are accelerated in the opposite direction. After traveling through the TOF drift tube they hit a multi-channel plate (MCP) detector. Each ion reaching the detector will send a stop signal. Differences in the arrival times for different ions give information about the ions mass-to-charge ratio, and the form of the peaks gives information about the kinetic energy release and comparative abundance of each ion during the photon reaction.

The ozone gas was produced by electric discharging pure O_2 using a commercial ozonizer. In this process, a mixture of 10% ozone and 90% oxygen is obtained. An ozone concentration larger than 80% was obtained by a purification

A.2. Artigo 2

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: amaldo@lnls.br

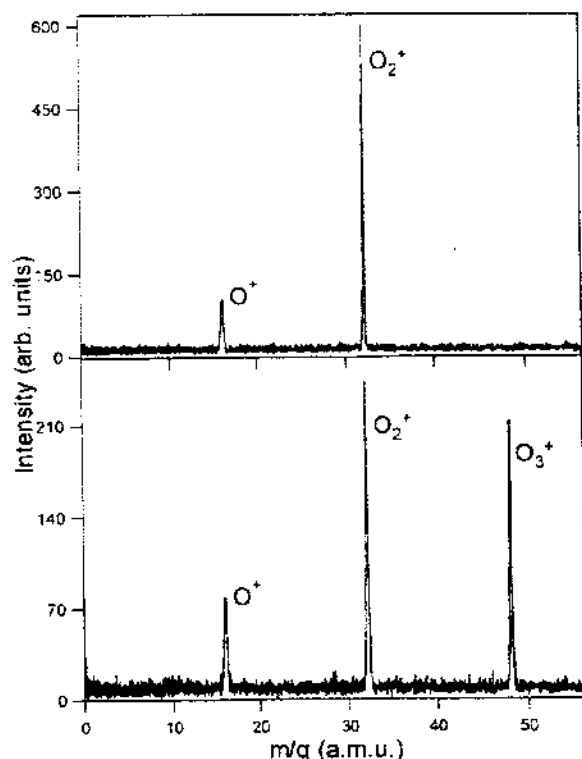


FIG. 1. PEPICO spectra of oxygen (top) and ozone bottom at 15.09 eV photon energy.

process described in Ref. 14. Ozone should be carefully treated because it is very reactive and may explode during the purification process.

III. DATA ANALYSIS

In the present experiment, apart from the ozone total ion yield spectrum, we present, for the first time, the partial ion yield spectra using the photoelectron photoion coincidence technique (PEPICO). Information about the kinetic energy released after dissociation will also be given in the photon energy range studied.

Possible contributions from second- and higher-order light from the monochromator was checked by following the intensity of the pair O^+/O^+ , which can only be produced by second and higher orders. A small intensity of this pair was found. Below the ionization threshold, a constant background, slightly higher for O_2^+ and O^+ , was present which can be due to scattered, unmonochromatized light, which is expected to add a constant background.

Figure 1 shows a typical PEPICO spectra of O_3 and O_2 at 15.09 eV excitation energy. From right to left the products observed were O_3^+ , O_2^+ , O^+ for ozone and O_2^+ , O^+ for molecular oxygen. Because the photon energy is below the double ionization threshold, there are no contributions of double ionization of ozone and oxygen molecules. The relative areas of the peaks reflect the relative abundance of each

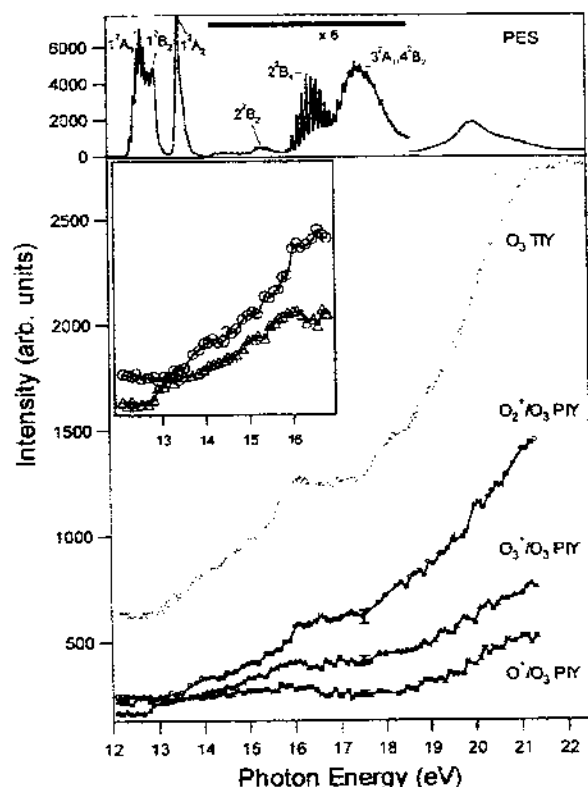


FIG. 2. Total (dots) and O_3^+ , O_2^+ , and O^+ (indicated in the figure) partial ion yield spectra of ozone. On top, PES of ozone from Ref. 9, in the region 14.4 to 18.6 eV, the spectrum is multiplied by 6. The inset in the graph shows the blow up of O_3^+ and O_2^+ partial ion yields of ozone, in the energy window from 12 to 16.5 eV.

ionic species and the width is proportional to the kinetic energy released (KER) during the photofragmentation process.

Due to the photodissociation $O_3 + h\nu = O_2^+ + O + e$, which is likely to generate O_2^+ ions with KER large than zero, the O_2^+ from O_3 is broader than O_2^+ from molecular oxygen where no dissociation takes place. A thorough discussion of the KER distribution will be given below.

The total ion yield (TIY) spectrum together with the partial ion yields (PIYs) O_3^+ , O_2^+ , O^+ spectra of ozone are shown in Fig. 2 while the O_2^+ , O^+ ion yields of oxygen are presented in Fig. 3. These spectra were normalized by the photon flux. Comparing these spectra of ozone and oxygen molecules we noticed a (less than 20%) contamination from molecular oxygen in the ozone gas. The effect of this contamination was removed by subtraction. The result of this procedure can be seen in Fig. 4, where we show the TIY spectra of ozone before and after the contamination subtraction. Care was taken to make sure the amount of contamination remained constant during the whole run by measuring PEPICO spectrum at fixed photon energies before and after a series of runs. Within the error bars no change in the quantity of the contamination was observed. We adopted a conservative approach in the subtraction of the molecular oxygen;

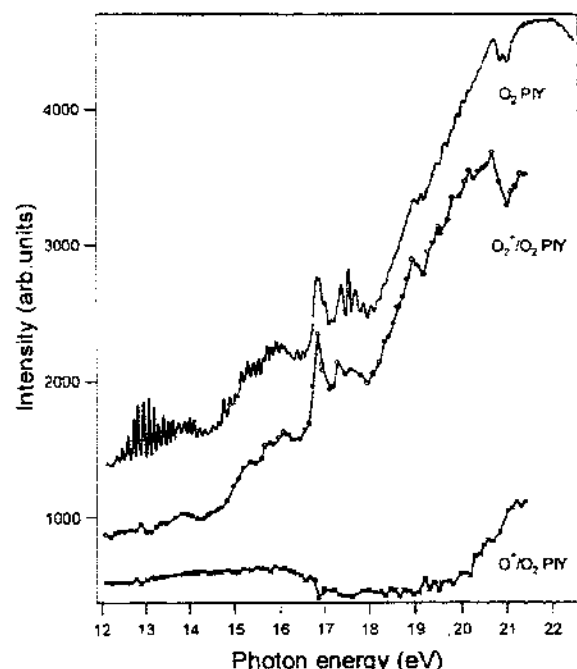


FIG. 3. Total (solid line) and O_2^+ and O^+ (indicate in the figure) partial ion yield spectra of oxygen.

therefore, the contamination may be slightly overestimated.

In order to maximize the ozone signal with respect to a small O_2 contamination, the photon energies used in the partial ion yield spectra were chosen not to coincide with the maximum of the molecular oxygen peaks. Therefore, in Fig. 3, both O_2^+ and O^+ partial ion yield spectra do not show the extensive vibrational bands present in the total ion yield.

One great advantage of using a TOF spectrometer is the possibility to compare the different dissociation channels (O_3^+ , O_2^+ , and O^+) directly. This is so because no ion is discriminated within a certain acquisition. Therefore, it is possible to determine the photoionization products at each energy and how they contribute to the TTY. The partial ion yield spectra are constructed from the time-of-flight spectra between 12 and 21 eV photon energy with steps of 0.1 eV except in a few energies where, for obvious reasons, a different step would improve the quality of the recorded data.

In the PIY spectra, each point corresponds to one time-of-flight spectrum measured at that photon energy. The intensity of each ionic fragment is obtained by fitting a Gaussian function to the time of flight spectra. The sum of these intensities is normalized by the corresponding intensity in the TTY spectrum.

The O_2 contamination was then removed from each O_3 PIY. The resulting spectra are shown in Fig. 2.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Discussion about the total ion yield

In both molecules, the total spectrum intensity increases with the photon energy. We can identify in the ozone spectrum, Fig. 2, an increase in the total ion yield around 12.5 eV

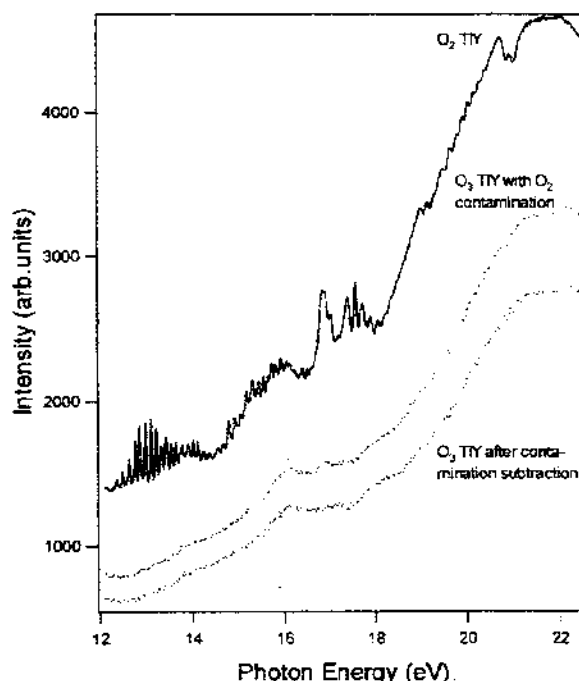


FIG. 4. Total ion yield spectra of molecular oxygen (solid line) and of ozone, with contamination (dots, in the middle) and after contamination subtraction (dots, in the bottom), in the region 12 to 22.5 eV.

which coincides with the ionization threshold. Using the simplest model available we can expect an increase in the ion production every time a new ionic state is reached. Indeed, when the first bound ionic state is reached, O_3^+ ions start to be produced. The production of O_2^+ and O^+ ions may or may not coincide exactly with the ionization energy identified in the PES. If the ionic state has a dissociation channel leading directly to the production of the observed fragment ions, there will be a coincidence. In bound states, however, excitation to the lowest vibrational state within the Franck-Condon region will give rise to O_3^+ production initially. By increasing the photon energy one can reach higher vibrational states which could predissociate or dissociate, leading to O_2^+ and O^+ fragments instead of O_3^+ . This change in fragmentation pattern will affect partial ion yield but not the TTY. Therefore, in the TTY, a larger or smaller step will be observed every time one reaches a new ionic state. The magnitude of the step will depend upon the cross section. From the photoelectron spectra (PES) we know the energy position of each ionic state as well as their assignment. From the presence of vibrational progressions in the PES it is also possible to determine which states are bound within the Franck-Condon region. Also, if a certain vibrational mode is excited predominantly, one can infer which products could be more or less likely. In order to facilitate our studies we have added the PES on top of Fig. 2, taken from Ref. 9. For most cases, the above assumption that the O_3 TTY spectrum features coincide with openings of new ionization channels is correct, but one must mention also the possibility of shape resonances and perhaps two-hole two-particle excitations.

These excitations could create structures in the TTY spectrum not related to the PES. Let us take O_2 as a guideline on how likely these excitations could occur in reality. In O_2 , a broad shape resonance was identified at 21.7 eV.¹⁰ A similar shape resonance could be present in ozone at about the same energy.

The first change in the slope at 12.5 eV agrees well with the ionization energy of state $1^2A_1(6a_1)$. In this region, slightly higher in energy, another overlapping state is present, $1^2B_2(4b_2)$.⁵ A weak band is present around 14 eV, which can be assigned to the $1^2A_2(1a_2)$, with ionization energy equal to 13.5 eV. A large band between 15.4 and 17.5 eV is clearly observed. Within this band two peaks can be identified. The first peak with a maximum at 16.1 eV can be assigned to a mixture of two states, 2^2B_2 and 2^2B_1 .⁵ The second peak at 17.2 eV corresponds to the states 3^2A_1 and 4^2B_2 . A weak feature is also present at around 18 eV, which is still in the region assigned to the states 3^2A_1 and 4^2B_2 . It is interesting to notice that the last three states have a small ionization cross section in the PES spectrum and theoretical calculation could give important information about the assignment of the TTY spectrum. After this point the signal increases even more rapidly until 21.0 eV, and then the intensity stays almost constant up to 22.5 eV, the limit of our spectrum. This broad maximum around 21.5 eV, like in the O_2 molecule, could well come from shape resonance valence excitation.

B. Discussion about the partial ion yield

According to some later experiments, the adiabatic ionization potential (IP) of O_3^+ is around 12.52 eV² and for the other products even higher IPs are found. The small production of O_3^+ , O_2^+ , and O^+ below the IP is assigned to the presence of scattered light. This effect seems to give a larger production of O_2^+ and O^+ ions as compared to the O_3^+ , which is probably caused by the presence of scattered light with shorter wavelength where the ion production would be dominated by the presence of dissociated species.

The O_3^+ PIY spectrum is presented in Fig. 2, showing an increasing intensity with the photon energy. The energy window from 12 to about 16 eV is blown up in the inset in the graph. We can identify a weak adiabatic production beginning at 12.7 eV, followed by an increasing in the intensity with a high slope. In this region, Weiss *et al.*² measured in the 12.519 to 12.924 eV window a series of seven steps using a magnetic mass spectrometer. The location of the onset for the steps can be correlated with the vibrational peaks observed in the first band of the ozone photoelectron spectrum, 1^2A_1 , assigned to the bending mode ν_2 .⁵ The second band, 1^2B_2 , in the photoelectron spectrum, between 13.00 and 13.34 eV, also presents a vibrational progression assigned to the symmetric stretch mode ν_1 .⁵ Our spectrum does not have enough resolution to determine the location of the steps, but it is clear that the two first bands of the photoelectron spectrum appear in this region in our O_3^+ PIY spectrum. We can confirm that the two states, $1^2A_1(6a_1)$ and $1^2B_2(4b_2)$, are bound and, after ionization, O_3^+ is produced.

Yet in the O_3^+ PIY spectrum we can see a large band between 15.4 and 16.5 eV with a maximum at 16.1 eV that coincides with the first maximum of the large band in TTY spectrum. We conclude that the O_3^+ makes a big contribution to this band in the TTY spectrum and it can be assigned to the 2^2B_2 . The intensity of O_3^+ rises rapidly after 18.9 eV.

In the partial ion yield O_2^+ spectrum from ozone the rise in the O_2^+ production occurs at 13.2 eV, leading to a small band with a maximum around 14.1 eV. This band coincides with the ionic $1^2A_2(1a_2)$ state (see the PES spectrum in Fig. 2). As we discussed before, the rise in the fragment ion production does not need to coincide with the ionization energy in the PES, although in this case it does. This will only be true for dissociative states or predissociative states with a crossing in the lowest Franck-Condon allowed vibrational state. This is probably true for the present case. If the crossing leading to predissociation takes place at higher vibrational energies, the position of the rise in the PIY will be shifted to higher energies by the same amount. According to theoretical calculations¹⁵ the 1^2A_2 state has an electron density mainly localized at the terminal oxygen atoms. For the lowest two states, 1^2A_1 and 1^2B_2 , the situation is less clear and these orbitals may be delocalized. The rise in the O_2^+ PIY at 14.1 eV can hardly be seen in the O_3^+ PIY. Therefore, the dissociative or predissociative character of this state is anticipated. Indeed, according to Katsumata, this state may be predissociative and only a faint vibrational structure was assigned to the symmetrical vibrational stretching mode. The PIY also presents structures similar to the TTY spectrum between 15.6 and 17.5 eV. Three maxima can be found in this region, the first one at 16.1 and the second between 16.7 and 17.2 eV. They correspond to the states labeled, in the TTY spectrum, as, 2^2B_2 (15.6 eV) and 2^2B_1 (16.5 eV). In the PES the 2^2B_1 state contains an extensive vibrational progression assigned to the symmetric stretching mode. At the O_3^+ PIY there is a decrease in the intensity, which can indicate a predissociative character for this state. The first peak at 16.1 eV can also be identified in the O_3^+ PIY indicating that the molecular ionic states are initially populated leading to the dissociation into $O_2^+ + O$. The states 3^2A_1 and 4^2B_2 (17.6 eV) do not present distinct vibrational progressions in the PES and thus can be dissociative. Possibly they can be related to the O_2^+ rise above 18 eV. The weak feature present at around 18 eV in TTY spectrum is well seen in O_2^+ PIY spectrum. The intensity of O_2^+ increases even more steeply than O_3^+ after 17.5 eV, giving more contribution than the other fragments to the TTY spectrum, in this energy region a valence shape resonance can be responsible for this broad feature.

The O^+ partial ion yield spectrum does not present clear structures. The most evident aspect in this spectrum is an increase in the signal after 18.3 eV. The discussion about this channel in ozone will profit from an analysis on the same channel in molecular oxygen, which has been studied in greater detail in the literature. If we compare our molecular oxygen O^+ partial ion yield spectrum with the analysis presented in Ref. 16, we notice that the O^+ production at about 18.7 eV coincides with the one observed in our spectrum. According to Ref. 16, this channel was assigned to the dis-

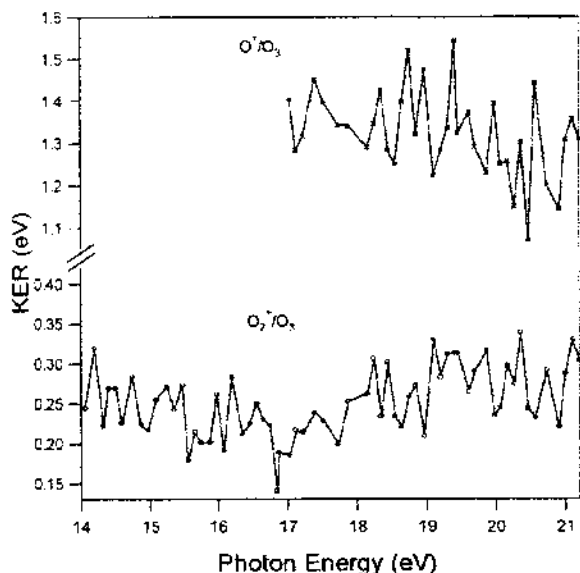


FIG. 5. Kinetic energy release of O^+ (top) and O_2^+ (bottom) fragments from ozone. The vertical axis is broken in two parts to better represent the results.

sociation of O_2^+ into $O^+ + O$. Another channel at lower energy was also assigned coming from the ion pair $O^+ + O^-$. The presence of this channel is best identified if the apparatus can also detect negative ions, which we cannot do. In fact, it is difficult to identify this channel in our O^+ spectrum. The same situation may apply to ozone, i.e., an ion pair channel may exist for ozone, which we cannot easily identify with our apparatus. Measurements using a quadrupole mass analyzer would, in this case, be valuable. The increase in intensity in the O^+ channel at 18.3 eV is followed by a similar increase in the O_2^+ production. This seems to agree with the interpretation that an ionic state of O_3^+ is populated first, predissociating to the O^+ channel observed. This channel is lower in energy in ozone as compared to molecular oxygen.

Other information we were able to obtain was the O^+ and O_2^+ kinetic energy released (KER). Of course, the precision of the KER determination is limited in our case since we used a strong extraction field (70.8 V/mm) in order to avoid discrimination against ionic species. In the KER calculation we fitted fragment peaks using Gaussian functions. From the full width at half-maximum (FWHM) the full width at one-tenth of the maximum was obtained and used in the calculation. In it, the instrumental and thermal Doppler broadening were subtracted. The O_2^+ KER was 0.28 eV on average with small fluctuation through the whole window and O^+ KER was 1.3 eV, again small fluctuations were observed (see Fig. 5). In molecular O_2 the $O^+ + O$ pair is produced with low kinetic energy release (about 0.8 eV) in the two lower dissociation limits coming from predissociative states.¹⁰ A larger kinetic energy release is expected for entirely dissociative states. We have compared our KER obtained for molecular oxygen with the one presented in Ref. 17. For the comparison we have chosen excitation energy of 21.05 eV. At this

energy the signal to background ratio is very good. At lower photon energy our measurements for O_2^+ were always done at the valley of the O_2 resonant peaks. These measurements followed the O_3 , in which we try to avoid the O_2 contamination. At 21.05 eV we obtained O^+ KER=1.1 eV, which compares well with the one given in Ref. 17. In that reference, the KER distribution peaked at 1.0 eV. In Fig. 5 we present the KER for both O_2^+ and O^+ . We were careful to give the results in the range where good signal to background was present, thus avoiding excessive contamination of them from the small higher-order light contribution. These spurious contributions would tend to exaggerate the true KER.

V. CONCLUSIONS

The TTY was found to be composed of broad features although our resolution was certainly good enough to resolve several vibrational progressions in molecular oxygen. Using the ability of TOF spectroscopy to collect in parallel, without discrimination, ions produced through photoionization, we could directly compare the abundance of each ion. O_2^+ is certainly the most abundant species. This behavior is stronger at higher photon ionization in the interval studied. Comparison with the PES allowed the assignment of several broad structures observed in the PTY. Two states, 1^2A_2 (dissociative) and 2^2B_1 (predissociative with symmetric stretching vibration), were identified. These states presented peaks at the O_2^+ not present in the O_3^+ PTY spectrum. The KER for O^+ is far larger than that for O_2^+ .

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the enthusiastic help of the LNLS staff. This research project has been supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq-Brazil), "Fundação de Amparo a Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF Brazil)," and Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT).

- ¹M. Ogawa and G. R. Cook, *J. Chem. Phys.* **28**, 173 (1958).
- ²M. J. Weiss, J. Berkowitz, and E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **66**, 2049 (1977).
- ³R. J. Celotta, S. R. Mielczarek, and C. E. Kuyatt, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 428 (1974).
- ⁴T. Gejo, K. Okada, and T. Ibuki, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 497 (1997).
- ⁵S. Katsumata, H. Shimomura, and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1784 (1984).
- ⁶C. R. Brundle, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 25 (1974).
- ⁷J. M. Dyke, L. Golov, N. Jonathan, A. Morris, and M. Okuda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 1828 (1974).
- ⁸N. J. Mason, J. M. Gingell, J. A. Davies, H. Zhao, I. C. Walker, and M. R. F. Siggel, *J. Phys. B* **29**, 3075 (1996).
- ⁹K. Wiesner, L. Rosenqvist, A. Naves de Brito *et al.* (unpublished).
- ¹⁰Y. Lu, Z. X. He, J. N. Cutler, S. H. Southworth, W. C. Stolte, and J. A. R. Samson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **94**, 135 (1998).
- ¹¹A. C. Lima, A. R. D. Rodrigues, A. Rosa *et al.*, *Proc. EPAC, Stockholm* (1998), and references therein.
- ¹²P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. Samogin, and A. R. B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1256 (1992).
- ¹³A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A. B. Machado, S. Sundin, I. Hjelt, S. L. Sørensen, and O. Björnholm, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 377 (1999).

- ¹⁴A. Naves de Brito, S. Sundin, R. R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. Sorensen, and O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 177 (2000).
- ¹⁵N. Kosugi, H. Karoda, and S. Iwata, *Chem. Phys.* **58**, 267 (1981).
- ¹⁶L. E. Berg, P. Erman, E. Källne, S. Sorensen, and G. Sundström, *Phys. Scr.* **44**, 328 (1991).
- ¹⁷P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, M. Stankiewicz, and K. Yoshiki Franzén, *J. Phys. B* **29**, 5785 (1996).

Site selective dissociation of ozone probed by coincidence measurements between energy selected photoelectrons and fragment ions

Alexandra Mocellin

Campinas State University - UNICAMP/IFGW-Box 6165 CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Catalin Miron, Karine Le Guen, Denis Ceolin, Marc Simon, Paul Morin

LURE, bât 209d, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France

Karoline Wiesner, Stacey Sorensen, Olle Björneholm

Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden

André Bueno Machado

Institute of Physics, Brasilia University, Box 4455, 70910-900 Brasilia-DF, Brazil

Arnaldo Naves de Brito *

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Box 6192, CEP 13084-971, Campinas, Brazil

(February 12, 2003)

Abstract

The Energy Selected Photo-Electron Photo-Ion Coincidence (ES-PEPICO) spectrum of ozone is presented. The fragmentation channels connected to ionization of the chemically distinct central oxygen, O_C1s^{-1} , and terminal

*On leave from Institute of Physics, Brasilia University. Corresponding author,

oxygen, O_T1s^{-1} , are studied. Site selective dissociation according to the ionized atom in ozone was clearly detected. Furthermore, it has been observed changes in the dissociation pattern when exciting different groups of vibrational quanta within the same electronic intermediate state. These observed changes are explained as due to the influence of the nuclear motion in the intermediate state. This motion leads to symmetry breaking and weakening of specific bonds. These findings are corroborated by *ab-initio* calculations of the potential curves of the relevant ionic states and dissociation channels. Comparison between O_2 and O_3 shows that less charged ionic fragments are produced in ozone. The distribution of the total energy available for nuclear motion among kinetic energy released (KER), vibration and rotation will be discussed.

I. INTRODUCTION

In this paper, the Energy Selected Photo-Electron Photo-Ion Coincidence (ES-PEPICO) spectrum of ozone and molecular oxygen and the Energy Selected Photo-Electron Photo-Ion Photo-Ion Coincidence (ES-PEPIPICO) spectrum of ozone are presented for the first time. The ozone molecule is composed of three oxygen atoms. The molecule has a V-shaped geometry with a ground state bond angle equal to 116.8° and bond length of 1.27 [1]. The three oxygen atoms in ozone are chemically different: one site contains the central oxygen atom (O_C) and the other consists of the two terminal oxygen atoms (O_T). This was confirmed experimentally in 1977 by Banna *et al.* measuring the first ozone XPS spectrum with moderate resolution [2]. They were able to resolve two peaks assigned to O_{1s} terminal and central core photoelectrons that were separated by 4.6 eV. Very recently, Wiesner *et al.* measured a higher resolution XPS spectrum [3]. In that study, the 0.75 eV width of the $O_C 1s^{-1}$ peak was found to be substantially larger than the 0.63 eV $O_T 1s^{-1}$ width. One can therefore conclude that in each case the vibrational progressions populated are quite different. If nuclear motion in the intermediate core ionized state could influence the fragmentation pattern after Auger decay one could expect a change in this pattern as a function of the ionization site.

Selective fragmentation studies may be divided into three classes: 1) Photo-Electron Photo-Ion_n Coincidence (PEPI_nCO) experiments, 2) Energy Selected Auger Electron Photo-Ion Coincidence (ES-AEPICO) and 3) ES-PEPICO. The first technique, PEPI_nCO, has already been applied to a number of molecules [4]. This technique is well suited for molecules with different atoms. These experiments indicate a general tendency where a higher selectivity is found for small molecules and a smaller is found as the size of the molecule grows. Larger systems, like hexamethyldisilane [5], present non-selective bond breaking because electronic relaxation energy is converted into vibrational energy in a process faster or in competition with Auger decay. In such systems, the internal energy is redistributed following a statistical law and the initial hole localization is lost. As a consequence, the

fragmentation pattern is governed only by thermodynamical properties.

In the ES-AEPICO experiments, electrons corresponding to a particular final state are recorded in coincidence with the generated ionic fragments. In asymmetric molecules or clusters with clearly different bonding partners, the final state reached after Auger decay from different core ionized states could have distinct repulsive potential for different bonds leading to selectivity of bond breaking. The halogenated alkanes represent a class of molecules to which many studies have been dedicated. In these molecules, using tunable synchrotron radiation, it is possible to selectively ionize one among the two halogen atoms. A good example is the $ClCH_2Br$ molecule where the core electrons belonging to Cl or the Br were ionized producing different fragmentation patterns showing a strong site selective fragmentation for low binding energy states [6,7] and references there in. For final states with high binding energy the selectivity is lost.

In the ES-PEPICO experiments, information about the intermediate singly charged electronic state in coincidence with the produced ionic fragment is obtained. In fact, this technique is the only way to study site selective dissociation among identical but chemically distinct atoms after core ionization of molecules. See for example the study of N_2O by Miron *et al.* [8]. In their study, a different fragmentation pattern was observed after ionization of the central and terminal nitrogen 1s atom. We have to remember that no information about the Auger relaxation and final states reached is available in these measurements. Consequently, we obtain information summed over all accessible final states. In this way, the selectivity connected to the intermediate ionic state can be followed more easily. In the case of N_2O two not equivalent bonds are present which, by itself can produce asymmetric bond break. A very interesting case to study is a system where identical bonds are present. In such a system the role played by the intermediate state can be studied more easily. Ozone is one of such molecule. The difficulty of studying ozone is the fact that many ionic fragments are indistinguishable. In the present work, we will show that following specific channels this difficulty can be overcome.

In systems where identical bonds are present such as ozone the explanation of possible

selective fragmentation after core ionization of chemically distinct atoms can be divided into static and dynamic models. (1) Static model: The electronic structure of the terminal oxygen and central oxygen ionized core hole states immediately after ionization will be different due to different orbital relaxation. If there is no nuclear motion at all during the core hole lifetime, this may result in different relative populations of the different states of the manifold doubly charged final states of the Auger decay. As these states could have different fragmentation channels, this could be a mechanism causing differences in the fragmentation pattern. (2) Dynamic model: If there is some nuclear motion during the core hole lifetime, this could result in one bond becoming longer than the other, and thus prone to break after Auger decay. The validity of the static model has been beautifully demonstrated for systems with asymmetric bonds such as N_2O [18]. Indeed, for this molecule, after core excitation it has been established that selectivity was induced by different electronic populations of the final ionic states. In their case, the identification of what final states belonged to what intermediate state was based on selective excitation to either $N_T 1s \rightarrow 3\pi$ or $N_C 1s \rightarrow 3\pi$ combined with ES-AEPICO. In the present paper, we want to test if the dynamic model could also be used to explain site selectivity. For this purpose, we chose to study the fragmentation of ozone after core ionization of either $O_C 1s^{-1}$ or $O_T 1s^{-1}$ combined with ES-PEPICO. Indeed if one wants to examine the applicability of the dynamic model in some cases, one should find a way to change the internal energy of the core-ionized states. For instance, it could be interesting to see if we can emphasize some difference between the fragmentation patterns when comparing the mass spectra in coincidence with the high binding energy side of the $O_T 1s^{-1}$ peak as compared to its low binding energy side. Indeed at the high binding energy side the expected vibrational quantum number should be high.

In the case of highly dissociative core excited state, the dynamic model has been used already to explain bond break selectivity [9]. In the studies presented in Ref. [9,10], a strongly dissociative core excited state was created by the promotion of one electron from a core non-bonding orbital to a strongly anti-bonding orbital. Could such "memory" of the nuclear motion in the intermediate state influence dissociation selectivity if the core electron

is promoted to the continuum? The present work will try to answer this question in the case of the ozone molecule.

In addition, we also measured the ES-PEPICO spectrum of molecular oxygen and compared it with the corresponding measurements in ozone. In this comparison, the influence of the molecular size in the branching ratio of the ionic species is emphasized. Surprising differences between the ozone and oxygen fragmentation spectrum were found.

II. EXPERIMENTAL

Linearly polarized synchrotron radiation from SuperACO storage ring at SA22 beamline of LURE, France was used. This beamline is equipped with a plane-grating monochromator and delivers photons from 100 to 920 eV, with a resolving power ($E/\Delta E$) of about 5000 [11]. We used the EPICEA II experimental set up described in Ref. [8]. Briefly, this set up consists of a Double Toroidal Analyzer (DTA) [12], able to collect electrons at the pseudo-magic angle with high luminosity (acceptance angle of 5% of 4π and multi-channel analysis within a wide energy range), a Time of Flight (TOF) spectrometer, with its axis parallel to the analyzer axis, and a gas inlet system. The coincidence experiment basically consists of a start when an electron is detected and a stop when an ion is collected. A multi-hit TDC gives as many stops as the number of ions detected in the same event. The EPICEA II set up uses a strong pulsed extraction field that allows the detection of the fragments by their m/q ratio. This field is switched off during the electron detection in order to preserve the kinetic energy resolution of the spectrometer [7]. The high efficiency of the DTA reduces the false coincidence rate considerably. In order to estimate and to correct the spectrum arising from false coincidences, the spectrum is recorded using a random start given by an external pulse generator instead of the real electrons. Such a spectrum is then subtracted from the original one after appropriate normalization to the number of starts.

The kinetic energies of the electrons were measured at a fixed pass energy of $E_p = 160$ eV, for which the electron kinetic energy resolution is about $\Delta(E_k) = 0.8$ eV. The sample

gas pressure in the experimental chamber was kept at 8×10^{-6} mbar during the experiments.

A commercial ozone generator was used in the ozone production. The generator produced a gas mixture of $O_2 + O_3$ which was condensed immediately after production. In order to increase the purity of the sample, a distillation process was employed. This procedure is described in Ref. [13]. By measuring a total ion yield (TIY) spectrum before and after each measurement the sample purity was monitored by the intensity ratio of the well separated O_3 $O_T 1s \rightarrow \pi^*$ and O_2 $O 1s \rightarrow \pi^*$ absorption resonances. The amount of molecular oxygen contamination during these experiments is estimated to be 15%.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XPS

In Fig. 1(a) the X-ray photoelectron spectrum (XPS) of O_3 is shown. This spectrum contains two peaks, one at a binding energy of 541.6 eV corresponding to the $O 1s^{-1}$ terminal oxygen (O_T) and a second at 546.2 eV binding energy, corresponding to the $O 1s^{-1}$ central oxygen (O_C). Their binding energies were calibrated using Ref. [3]. A small contamination $O 1s^{-1}$ peak due to the two unresolved multiplet molecular oxygen components was subtracted after appropriate normalization. The contamination appears between the two ozone peaks [14] in the photoelectron spectrum. From stoichiometry, the $O_T 1s^{-1}/O_C 1s^{-1}$ intensity ratio should be a 2:1 but, according to Ref. [3], a 1.6/1 ratio was found. In the present experiments we observe a 1.5:1 ratio which agrees well with this value. The change in the branching ratio was explained as due to a larger shake-up upon $O_T 1s^{-1}$ hole formation.

B. ES-PEPICO

The ion spectrum measured in coincidence with the photoelectrons from region I in Fig. 1(a) is shown in Fig. 1(b) and the one measured in coincidence with photoelectrons from region II in Fig. 1(a) is shown in Fig. 1(c). In order to compare the branching ratios

between the fragment ions in Fig. 1(b) and (c), the ion spectra were normalized to the same O^+ peak area. The analysis of the false coincidence spectra showed that they account for less than 3% of the true ones.

Fig. 1(b) and 1(c) show the PEPICO spectra of ozone normalized plotted versus the mass/charge ratio of the ions. In both spectra there are three peaks corresponding to the O_2^+ (32 a.m.u.), O^+ and O_2^{++} (16 a.m.u.), and O^{++} (8 a.m.u.) fragments. The branching ratios of the fragments are summarized in Table I.

The O^+ and O_2^{++} ions have the same m/q ratio. The full width at half maximum (FWHM) can also be the same for aborted events coming from the $O_2^{++} + O^+$ channel. Due to the momentum conservation the O_2^{++} KER is twice that of O^+ which will result in same FWHM. Indeed the FWHM of the time of flight (TOF) peak reflects the kinetic energy release (KER) in the production of the ion [16]:

$$\Delta t \approx \sqrt{2 \cdot m \cdot (KER)/q \cdot E_s} \quad (1)$$

where E_s is the electric field applied in the extraction region. Therefore, if this channel is present we can not exclude the O_2^{++} presence as aborted single coincidence events. Other dissociation channels such as $O_2^{++} + O$ and $O_2 + O^+$ may also contribute to peaks of different widths. A close inspection in the line shape of the peak at 16 a.m.u. does not show any evidence of two superimposed peaks of different widths. Due to the Coulomb repulsion, it is likely that a doubly charged O_2^{++} ion will fragment before it is detected. In addition potential energy calculations shows that the two lowest states of O_2^{++} are either pre-dissociative or dissociative [15]. We therefore favor the hypothesis that predominantly O^+ ions contribute to this peak.

In order to further reinforce the weakness or absence of the O_2^{++} fragment channel let us analyze the molecular oxygen ES-PEPICO spectrum measured at 690 eV photon energy shown in Fig. 2. In Fig. 2(a) the XPS spectrum is presented, and in Fig. 2(b) the spectrum of fragment ions measured in coincidence with the photoelectrons between the dotted lines in Fig. 2(a) is shown, with the 16 a.m.u. peak shown in detail in the inset [Fig. 2(c)]. In

this spectrum, we can identify the O_2^+ parent ion (32 a.m.u.), the O^+ and O_2^{++} at the same mass/charge ratio (16 a.m.u.), and the O^{++} fragments (8 a.m.u.). The branching ratios of the fragmentation products are summarized in Table I. In the ion spectrum of O_2 the same question arises about the assignment of the peak at 16 a.m.u. In this case, however, the produced O_2^{++} do not arise from fragmentation, thus the KER is zero. Consequently, the width of this peak will be much narrower than the O^+ peak. This peak does not show any evidence of being composed of two peaks. The absence of stable O_2^{++} ions corroborates our previous conclusions for ozone which implied also that these ions may not survive long enough to hit our ion detector. In section IV (C) the ES-PEPICO spectrum of O_2 will be compared to the that of ozone.

A close comparison between the normalized ion spectra of ozone in Fig. 1(b) and 1(c) clearly shows a stronger O_2^+ formation after O_T1s^{-1} ionization than after O_C1s^{-1} . This can be seen quantitatively in Table I. Whereas upon O_C1s^{-1} ionization, O^+ and O^{++} are produced more effectively than upon O_T1s^{-1} ionization. Most of this ions in the single coincidence spectrum are due to aborted double coincidence events since after Auger decay at least a doubly charged ion is formed. To better understand the observed changes in the branching ratios, we will analyze the double coincidence spectrum in the next section. In particular we shall follow the $O_2^+ + O^+$ channel where the assignment is unambiguous.

C. Observation of site selectivity dissociation

The observed changes reported in the last paragraph are based on the hypothesis that the O_2^{++} have a negligible contribution to the single coincidence spectra. Let us analyze the dissociation channels in the Energy Selected Photo-Electron Photo-Ion Photo-Ion Coincidence (ES-PEPIPICO) spectrum. In Fig. 3 the ES-PEPIPICO spectrum for the channel $O_2^+ + O^+$ is shown. On the top panel the double ion spectrum in coincidence with the O_C1s^{-1} photo-electrons in region I and on the bottom in coincidence with the O_T1s^{-1} photo-electrons in region II, see Fig. 1(a). Each region was normalized so that the total number of photoelec-

trons produced in each region was kept constant. The corresponding ions created in each region were normalized by the same amount as the photoelectrons. In these two spectra the coincidence between the peak at 16 a.m.u. corresponds to the O^+ and at 32 a.m.u. to the O_2^+ fragment. This important channel, $O^+ + O_2^+$ can be uniquely assigned. It is interesting to notice that in this channel the presence of the ion O_2^{++} is automatically excluded which leaves no ambiguity compared to the single coincidence spectra. Another interesting channel, $O^+ + O^+ + O$, can not be observed in our present set-up due to our limited multi-hit resolution and the fact that two O^+ ions may arrive at the same time in the detector. According to ES-PEPICO spectra, Fig. 3, a $48 \pm 7\%$ increase of this channel is observed upon ionization of the $O_T 1s^{-1}$ as compared to the $O_C 1s^{-1}$ ionization. How can we explain this change in the branching ratio?

In Fig. 4 a model is proposed where the branching ratio in Fig. 3 is taken into account. This model is based on nuclear motion in the intermediate state. Core electron ionization followed by Auger decay leaves the molecules in a final state, which is at least doubly ionized after Auger decay. Therefore in the model, only the doubly charged states are indicated. According to the model, after terminal core hole formation a bond stretch will take place in the intermediate state leading to a preferential asymmetric bond break. If the central atom is ionized we suggest that both bonds are likely to stretch in the intermediate state. In this case the dissociation will produce, after the charge distribution over the molecule, two singly charged O^+ ions. This explains the presence of a stronger O^+ intensity in the single coincidence spectrum upon central oxygen ionization as compared to terminal where, in the strongest $O^+ + O_2^+$ channel, only one O^+ is produced.

Another model however has been established for long time in the case of NNO [18]. In this model, the selectivity was explained by different electronic populations of the final ionic states. In the case of NNO, a comparison has been made between N_T and N_C and similar site selectivity observed. This model could alone explain the selectivity observed in ozone. In order to examine the role of nuclear motion in the core-ionized state as partially responsible for the bond break selectivity observed, one should play with the internal energy

of the intermediate states. Indeed it could be of interest to analyze the mass spectra in coincidence with the low energy side of the O_T1s^{-1} as compared with the high energy side, where the expected vibrational excitation should be high.

In Table II we show the fragmentation pattern of the channel $O^+ + O_2^+$ in coincidence with electrons coming from different slices within the O_T1s^{-1} peak. The same is repeated for within the O_C1s^{-1} . Each slice within a peak was normalized so that the total number of photoelectrons produced in each area was kept constant. The corresponding ions created in each slice were normalized by the same amount as the photoelectrons. In this way if the core-ionized state did not play a role in the dissociation the ion yield would be constant in each slice. In Fig. 5 is shown in the ozone XPS spectra the different slices represented in Table II and also are indicated the position of the first four O_T1s^{-1} shake-up states.

Upon O_T1s^{-1} as we increase the internal energy by choosing slices with higher binding energy the production of $O^+ + O_2^+$ increases from 15% to 25%. This is expected from the model based on the movement in the core ionized state, see Fig. 4. On the other hand upon O_C1s^{-1} the production of the pair $O^+ + O_2^+$ should not increase since we expect that both O_3 bonds will be broken. Indeed up to 547.2 eV rather small changes are observed in the ion yield. A strong increase is however observed above it. At this energy however the lowest shake-up states coming from the O_T1s^{-1} main line should be present. In fact we observe a broad peak at this energy region, which was assigned to shake-up states.

How can one understand the observed selectivity? To answer this question, we propose a model based on localized core hole formation and nuclear motion in the intermediate state. Electron spectroscopic studies at $O1s \rightarrow \sigma^*$ excitation showed that dissociation occurs in competition with the electronic resonant Auger decay [10], this process is also described as ultra-fast dissociation [19]. Thus, even though the lifetime of the core-excited state is very short, significant nuclear movement may occur in dissociative intermediate states. In our case, the bond stretch indicated in Fig. 4 is an example of nuclear motion.

A small presence of O^{++} as compared to O_2^+ and O^+ suggest a charge distribution over the molecule after Auger decay.

D. Theoretical calculations: Potential Energy Curves of the core ionized states of O_3

To give a theoretical background to the interpretation of the experimental data *ab initio* calculation of the potential energy curves of the relevant dissociation channel of the core ionized states in O_3 was performed. In addition the ground state and also the first four shake-up states belonging to the $O_T 1s^{-1}$ core hole were calculated. All shake-up states were calculated in the ground state geometry.

The basis set used was a double-zeta plus diffuse functions (DZP dunning), tests made with a even larger basis set showed no qualitative improvement therefore the DZP basis set was choose. The calculation method used was the complete active space self-consistent field (CASSCF). In the calculations the core orbitals ($1a_1, 1b_1, 2a_1$) were keep doubly occupied except the core ionized orbital where a single occupation was maintained. The calculations were carried on in a standard CASSCF code [26]. The ground state configurations in the equilibrium geometry obtained are $1a_1, 1b_1, 2a_1, 3a_1, 2b_1, 4a_1, 1b_2, 5a_1, 3b_1, 1a_2, 4b_1, 6a_1 + 1a_1, 1b_1, 2a_1, 3a_1, 2b_1, 4a_1, 1b_2, 5a_1, 3b_1, 2b_2, 4b_1, 6a_1$. Two configurations are necessary to properly describe the contribution of the biradical nature of ozone ground state. The main wave function configuration of the calculated ionic states are shown in the Table IV.

In the Table V is shown the energy difference between the first ionized core hole state of the terminal oxygen atom and the first four shake-up states.

The presence of these shake-up states starting at 4.69 eV can explain why there is an increase in the channel $O^+ + O_2^+$ in the last three slices taken between 547.2 and 550.6 eV. Indeed the shake-up states shall give rise to even more dissociative states in the direction of the channel $O^+ + O_2^+$ since in these states a valence electron is promoted from an occupied orbital to a possibly anti-bonding orbital.

In the Fig. 6 we presented the $O_C 1s^{-1}$ and the $O_T 1s^{-1}$ potential energy curves. The $O_T 1s^{-1}$ potential energy curve was calculated keeping the ground state bond angle (117°) and one of the $O_T - O_C$ bond lenght ($R_1 = 1.27$) fixed. We varied the other bond distance

$O_T - O_C$ containing the ionized $O_T 1s^{-1}$ atom. The potential energy curve obtained is dissociative and has a crossing with another dissociative curve at the bond length equal to 1.80 .

The other potential energy curve corresponding to the ionization in the central oxygen, $O_C 1s^{-1}$, was calculated keeping the bond angle (117°) fixed and changing the two $O_T - O_C$ bond lengths by the same amount. The potential energy curve is weakly bonding and present a minimum at 1.43 which is substantially larger than in the O_3 ground state, 1.27 .

In order to test the accuracy of the calculated potential energy curves we have estimated the width of the $O 1s$ XPS peaks. For this calculation we used the ground state known value of the asymmetric bond stretch frequency (129 meV) to estimate the Franck-Condon region (F-C) towards the asymmetric $O_T 1s^{-1}$ potential energy curve. We also used the symmetric bond stretch frequency (137 meV) to estimate similar F-C region for the $O_C 1s^{-1}$ potential energy curve [27]. We obtained a FWHM coming from the vibrational broadening of 0.7 eV and 0.2 eV for the experimental for the $O_C 1s^{-1}$ and $O_T 1s^{-1}$ XPS spectrum. This value should be compared with the experimental total width from the high-resolution XPS measurements that gives 0.75 and 0.63 eV for the central and terminal ionization. Vibrational broadening is expected to be the main contribution to the experimental width in this case. Comparison between the calculated values and the measurements indicates that the PEC of the symmetric bond stretching is possibly less steep toward symmetric bond stretch but even steeper potential energy curve towards asymmetric bond stretch shall be present after $O_T 1s^{-1}$. We could conclude that the calculations supports qualitatively the dynamical model proposed to explain the changes in fragmentation products when the internal energy of the core ionized intermediate state is changed.

E. Comparison of O_3 with the molecular oxygen measurements

Comparing the molecular oxygen ES-PEPICO spectrum in Fig. 2(b) with the corresponding spectra in Fig. 1(b) and (c) for ozone we note a reduction of O^{++} in ozone as

compared to molecular oxygen, see Table I. This seems to be part of a general trend where larger molecules tend to give rise to less charged fragments, see for example [24]. This leads to the conclusion that O_3 has more ionic fragments than O_2 but each carries less charge which points to a more effectively charge distribution in the ozone molecule before fragmentation. This finding reinforces the assignment of the peak at 16 a.m.u. in the ozone spectra, the higher charged O_2^{++} fragments contribution should be negligible compared to the lower charged O^+ contribution.

F. Kinetic energy release (KER) as a function of the ionization site

In Table III, we present the KER calculated for ozone and oxygen molecule. One may compare the KER for different sites in ozone as well as in O_2 for the O^+ ion. The KER of fragments was calculated from the widths of measured time of flight peaks, taken at 10% of the respective peak maximum [25]. This procedure gives the maximum kinetic energy of fragments. Starting from ozone at $O_C 1s^{-1}$ and $O_T 1s^{-1}$ a KER given by (0.76 eV) and (1.21 eV) was found respectively. Finally, for O_2 , the KER increases to (3.26 eV). In the analysis of these results, one must take into account that no molecular selective alignment due to the linear polarization nature of the exciting synchrotron beam is possible since the initial state is the symmetrical $1s$ orbital and the final state is a continuum. One must conclude that differences in widths reflect changes in the KER.

In this discussion we make the simplifying assumption that the total available energy for nuclear motion, E_{tot} , is basically the same in the three cases. The lowest KER was found for O_C in ozone. In this case, possibly two bonds are broken producing O^+ fragments. The available KER will be shared between bonds leading to less energetic fragments. In the case of O_T ionization it was found that only one bond is normally broken and larger KER will be available for the O^+ ion, explaining our observation. Here however, part of the total available energy can still be stored in the O_2 fragment vibrations and rotations. In the case of O_2 , only one bond will be broken and no energy can be stored in either vibrations or rotations

in neither fragments, therefore the KER for O_2 is expected to be larger as indeed it was observed, see Table III. In order to firmly establish the above trends more measurements are needed.

IV. CONCLUSIONS

By performing ES-PEPICO measurements in ozone we were able to identify site selective dissociation as a function of the ionized site in the ozone molecule. The strongest evidence was an observed increase of $48 \pm 7\%$ production of the double ion coincidence $O_2^+ + O^+$ after the $O_T 1s^{-1}$ ionization as compared to $O_C 1s^{-1}$. Upon $O_T 1s^{-1}$ the channel $O_3^+(O 1s^{-1}) \rightarrow O-OO^+(O 1s^{-1}) \rightarrow O^+ + OO^+$ was found to be more likely. These observations can be explained by taking into account that different final states may be populated after core ionization of the central or terminal $1s$ orbital. This explanation was named as static model. Part of the selectivity could not however be explained only based upon this model since we also observed changes in the fragmentation pattern when varying the internal energy within the same electronic state, $O_T 1s^{-1}$. This selectivity was explained by taking into account the influence of the nuclear motion in the intermediate state. This nuclear motion breaks the symmetry of the molecule leading to selective weakening of specific bonds. Theoretical calculations qualitatively support this last interpretation.

Comparison between O_2 and O_3 leads to the conclusion that in O_3 less charged but more ionic fragments are produced. A trend in the distribution of the total energy among KER, vibrations and rotations was discussed using simple arguments.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful for the help from the LURE staff. They also thank the financial support from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq-Brazil) and the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher

Education (STINT). A. Mocellin wishes to thank the International Center for Condensed Matter Physics (ICCMP/Brazil) for support during the data analysis.

REFERENCES

- [1] T. Tanaka, Y. Morino, J. Mol. Spectry. 33 (1970) 538.
- [2] M. S. Banna, D. C. Frost, C. A. McDowell, L. Noodleman, B. Wallbank, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 213.
- [3] K. Wiesner, L. Rosenqvist, A. Naves de Brito, M. Bäsler, A. Ausmees, R. Feifel, I. Hjelte, S. L. Sorensen, C. Miron, H. Wang, M. N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm (to be submitted).
- [4] I. Nenner, C. Reynaud, H. Schmelz, L. Ferrand-Tanaka, M. Simon, P. Morin, Z. Phys. Chem. 43 (1998) 195.
- [5] M. Simon, T. LeBrun, R. Martins, G. G. B. de Souza, I. Nenner, M. Lavollée, P. Morin, J. Phys. Chem. 97 (1993) 5228.
- [6] C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, D. L. Hansen, P. Morin, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4104.
- [7] P. Morin, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, D. L. Hansen, J. Electron Spect. Relat. Phenom. 93 (1998) 49.
- [8] C. Miron, Ph. D. Thesis, Paris XI University, Orsay, France, 1997.
- [9] A. Naves de Brito, S. Sundin, R. R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. L. Sorensen, O. Björneholm, Chem. Phys. Lett. 328 (2000) 177.
- [10] 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.
- [11] E. Delcamp, Caractérisation du monochromateur PGM 12 mètres SA22, Internal technical report, LURE (1995).
- [12] C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, P. Morin, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 3728.

- [13] 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.
- [14] M. Larsson, P. Baltzer, S. Svensson, B. Wannberg, N. Mårtensson, A. Naves de Brito, N. Correia, M. P. Keane, M. Carlsson-Göthe, L. Karlsson, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 23 (1990) 1175.
- [15] L. G. M. Pettersson, M. Larsson, J. Chem. Phys. 94 (1991) 818.
- [16] M. Simon, T. LeBrun, P. Morin, M. Lavollée, J. L. Maréchal, Nucl. Instrum. Meth. B62 (1991) 167.
- [17] A. Naves de Brito, K. Wiesner, L. Rosenqvist, A. Mocellin, F. Burmeister, E. S. Cardoso, O. Björneholm, S. L. Sorensen, Books of Abstracts, International Workshop on Photoionisation, October 8-12, 2000, Carry le Rouet, France, P50.
- [18] S-Y. Chen, C-I. Ma, D. M. Hanson, K. Lee, D. Y. Kim, J. Electron Spect. Relat. Phenom. 93 (1998) 61.
- [19] P. Morin, I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1913.
- [20] C. Yamada, E. Hirota, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4694.
- [21] R. D. Spratley, J. J. Turner, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 44 (1996) 2063.
- [22] J. L. Gole, E. F. Hayes, Intern. J. Quantum Chem. Symp 5 (1969) 519.
- [23] R. K. Gosavi, P. Raghunathan, O. P. Strausz, J. Mol. Struct. 133 (1985) 25.
- [24] M. Simon, Ph. D. Thesis, Paris XI University, Orsay, France, 1992.
- [25] U. Ankerhold, B. Esser, F. von Busch, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30 (1997) 1207.
- [26] "DALTON, an *ab initio* electronic structure program, Release 1.0(1997)", written by T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jrgensen, J. Olsen, K. Ruud, H.gren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B.

Fernandez, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtras.

- [27] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, Princeton, 1966.s

TABLES

TABLE I. The branching ratios, in percentage, of O_3^+ , O_2^+ , O^+ and O^{++} fragments in coincidence with photoelectrons from the O_3 O_C1s (I), O_3 O_T1s (II) and, in the last row, from the O_2 $O1s$.

Photoelectrons	O_3^+ (%)	O_2^+ (%)	O^+ (%)	O^{++} (%)
O_C (I)	0.0	7.6 ± 0.5	88 ± 3	3.8 ± 0.4
O_T (II)	0.25 ± 0.07	15.9 ± 0.8	81 ± 2	2.6 ± 0.3
O_2	—	1.5 ± 0.2	91 ± 2	7.1 ± 0.5

TABLE II. The fragmentation pattern of the channel $O^+ + O_2^+$ in coincidence with electrons coming from different slices within the $O_T 1s^{-1}$ peak is shown. The same is repeated for within the $O_C 1s^{-1}$. Each slice within a peak was normalized so that the total number of photoelectrons produced in each area was kept constant. The corresponding ions created in each slice were normalized by the same amount as the photoelectrons.

$O^+ + O_2^+$	Binding Energy	Branching ratio
	(eV)	(%)
O_T	(1) from 538.5 to 539.7	15±2
	(2) from 539.7 to 540.8	15±2
	(3) from 540.8 to 541.9	20±1
	(4) from 541.9 to 542.9	25±2
	(5) from 542.9 to 543.9	25±2
O_C	(6) from 543.9 to 545.0	17±2
	(7) from 545.0 to 546.2	10±1
	(8) from 546.2 to 547.2	11±1
	(9) from 547.2 to 548.2	19±3
	(10) from 548.2 to 549.4	23±3
	(11) from 549.4 to 550.6	19±3

TABLE III. The KER, in eV, of O_2^+ and O^+ fragments in coincidence with photoelectrons from the $O_3 O_C 1s(I)$, $O_3 O_T 1s(II)$ and, in the last row, from the $O_2 O 1s$.

Photoelectrons	O_2^+	O^+
	(eV)	(eV)
$O_C(I)$	0.61±0.09	0.7±0.1
$O_T(II)$	0.7±0.1	1.2±0.2
O_2	—	3.2±0.3

TABLE IV. The wave function configuration to the intermediate ionic states of ozone molecule.

State	Wave Function Configuration
$1s^{+1} O_{central}$	$(-0,53\ 1a_1^{+1},\ 2b_2^2;\ 0,80\ 1a_1^{+1},\ 1a_2)$
$1s^{+1} O_{terminal}$	$(-0,53\ 2a_1^{+1},\ 2b_2^2;\ 0,80\ 2a_1^{+1},\ 1a_2)$
1° shake up	$(\ 2a_1^{+1},\ 4b_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2;\ 2a_1^{+1},\ 5a_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2)$
2° shake up	$(\ 2a_1^{+1},\ 4b_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2;\ 2a_1^{+1},\ 5a_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2)$
3° shake up	$(\ 2a_1^{+1},\ 4b_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2;\ 2a_1^{+1},\ 5a_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2)$
4° shake up	$(\ 2a_1^{+1},\ 4b_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2;\ 2a_1^{+1},\ 5a_1^{+2},\ 1a_2^2,\ 2b_2^2)$

TABLE V. The energy difference between the first ionized core hole state of the terminal oxygen atom and the first four shake up states.

Shake up States	Energy differences (eV)
1°	4.69 eV
2°	5.32 eV
3°	7.25 eV
4°	7.97 eV

FIGURES

FIG. 1. The ozone ES-PEPICO spectrum measured at 690 eV photon energy. Fig. 1(a) shows the photoelectron spectrum of ozone, the peaks corresponding to the O_C1s^{-1} and O_T1s^{-1} are indicated in the figure. Fig. 1(b) and 1(c) show the PEPICO spectra of ozone. The ion spectrum measured in coincidence with the photoelectrons from region I in Fig. 1(a) are shown in Fig. 1(b) and the ions measured in coincidence with photoelectrons from region II in Fig. 1(a) are shown in Fig. 1(c).

FIG. 2. The oxygen ES-PEPICO spectrum measured at 690 eV photon energy. Fig. 2(a) shows the photoelectron spectrum. Fig. 2(b) shows the PEPICO spectrum of oxygen. This ion spectrum is measured in coincidence with the photoelectrons from region I in Fig. 2(a). The insert in the graph, Fig. 2(c), shows an expanded view of O^+ peak.

FIG. 3. ES-PEPIPICO spectrum for the channel $O_2^+ + O^+$. On the top the double ion spectrum in coincidence with the O_C1s^{-1} photo-electrons and on the bottom in coincidence with the O_T1s^{-1} photo-electrons, see Fig. 1(a). The peak at 16 a.m.u. corresponds to the O^+ and at 32 a.m.u. to the O_2^+ fragment.

FIG. 4. Model proposing some dissociation channels for ozone after O_T1s^{-1} and O_C1s^{-1} ionization. Only double ionized fragments are represented, see text. A bond stretch close to the ionized site in the intermediate state and a charge distribution over the molecule before dissociation is proposed. Thicker arrows means higher probability for that channel.

FIG. 5. The ozone XPS spectra, the same as Fig. 1(a), showing the different slices within the O_T1s^{-1} and O_C1s^{-1} peaks used to determine the fragmentation patterns (Table II) for the channel $O_2^+ + O^+$ in coincidence with this photo-electrons. The arrows indicate the position in energy of the first four O_T1s^{-1} shake-up states.

FIG. 6. Potential energy curves of the dissociation channels for ozone after $O_C 1s^{-1}$ and $O_T 1s^{-1}$ ionization upper and lower curve respectively. The vertical scale is binding energy relative to the calculated ground state equilibrium geometry

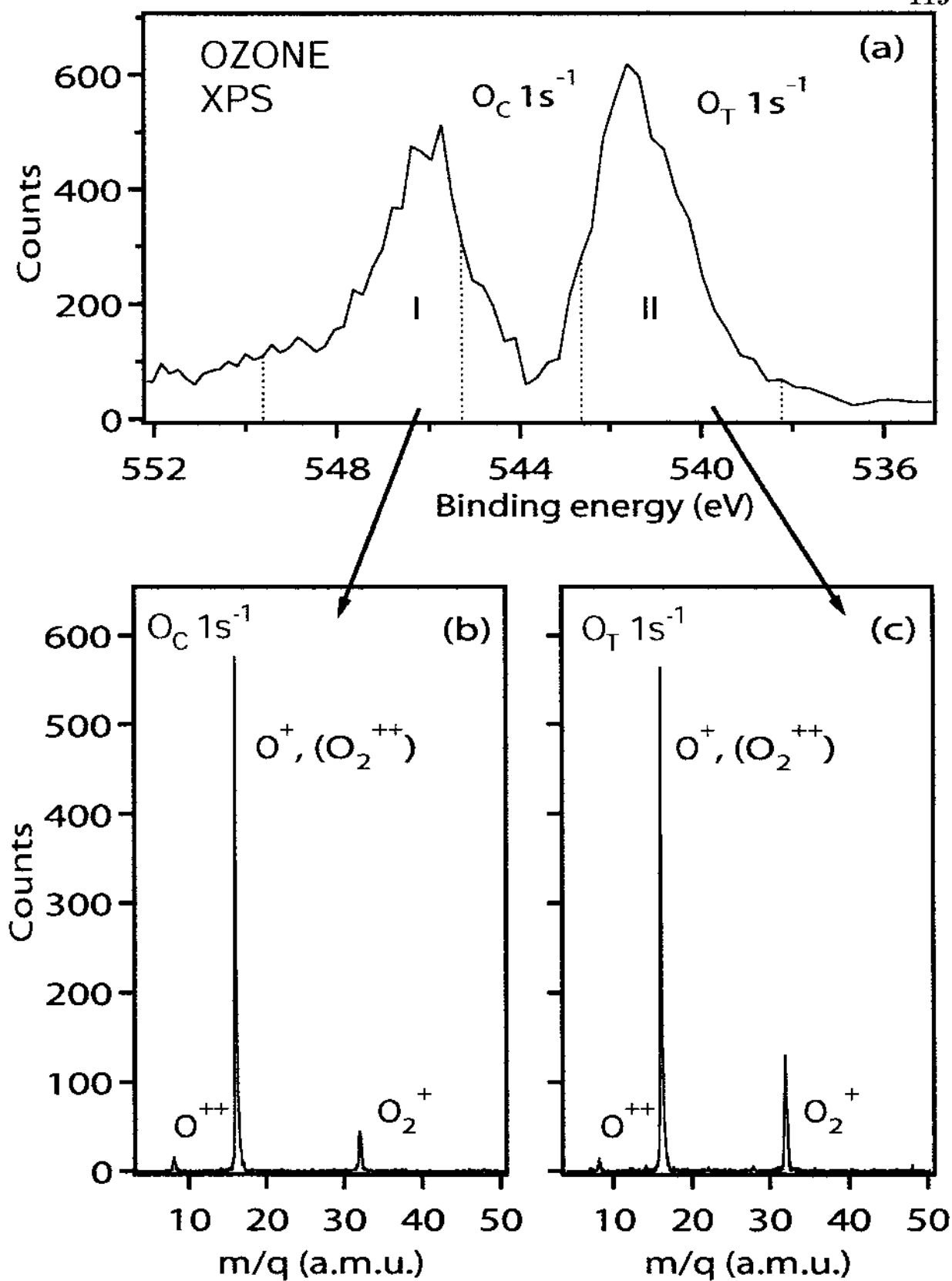


Figure 1

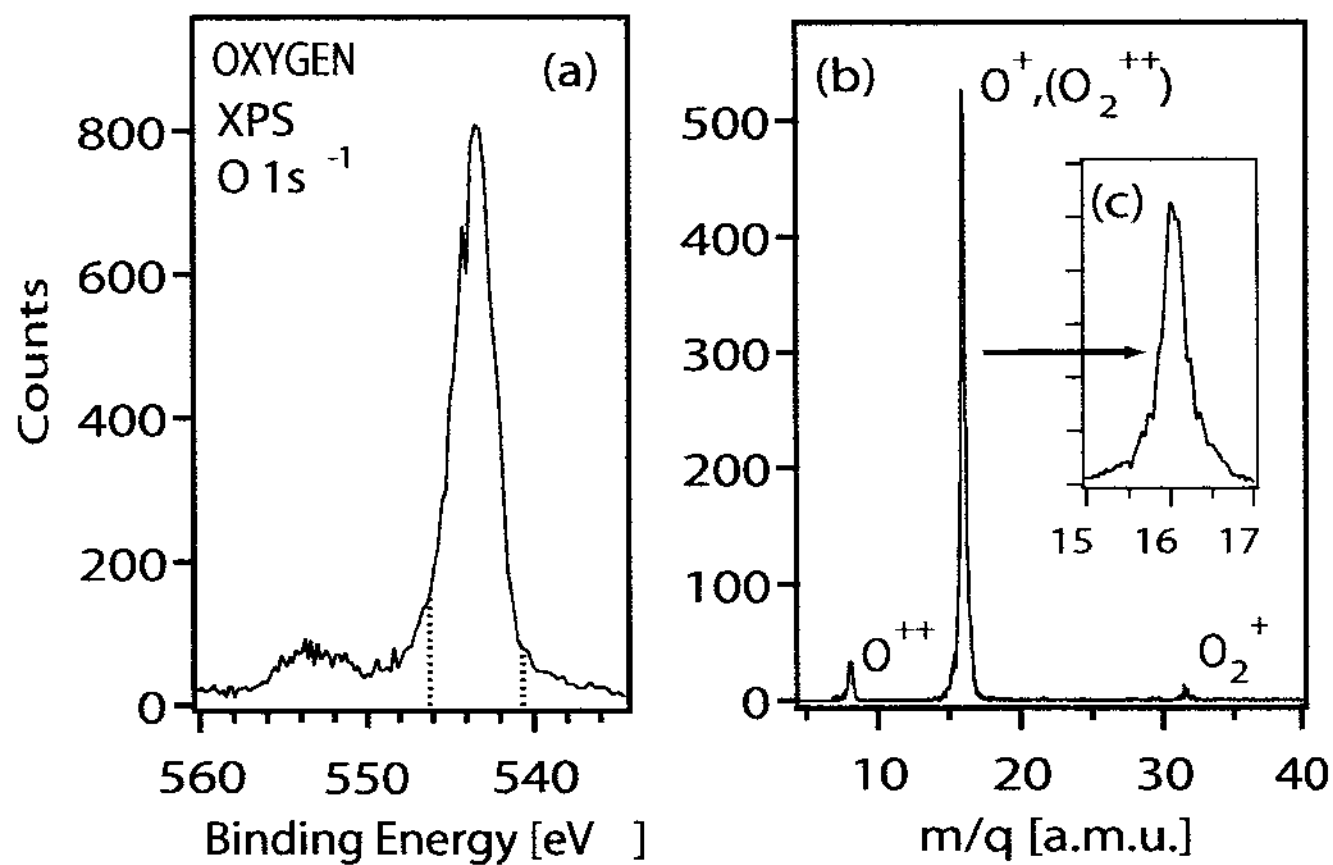


Figure 2

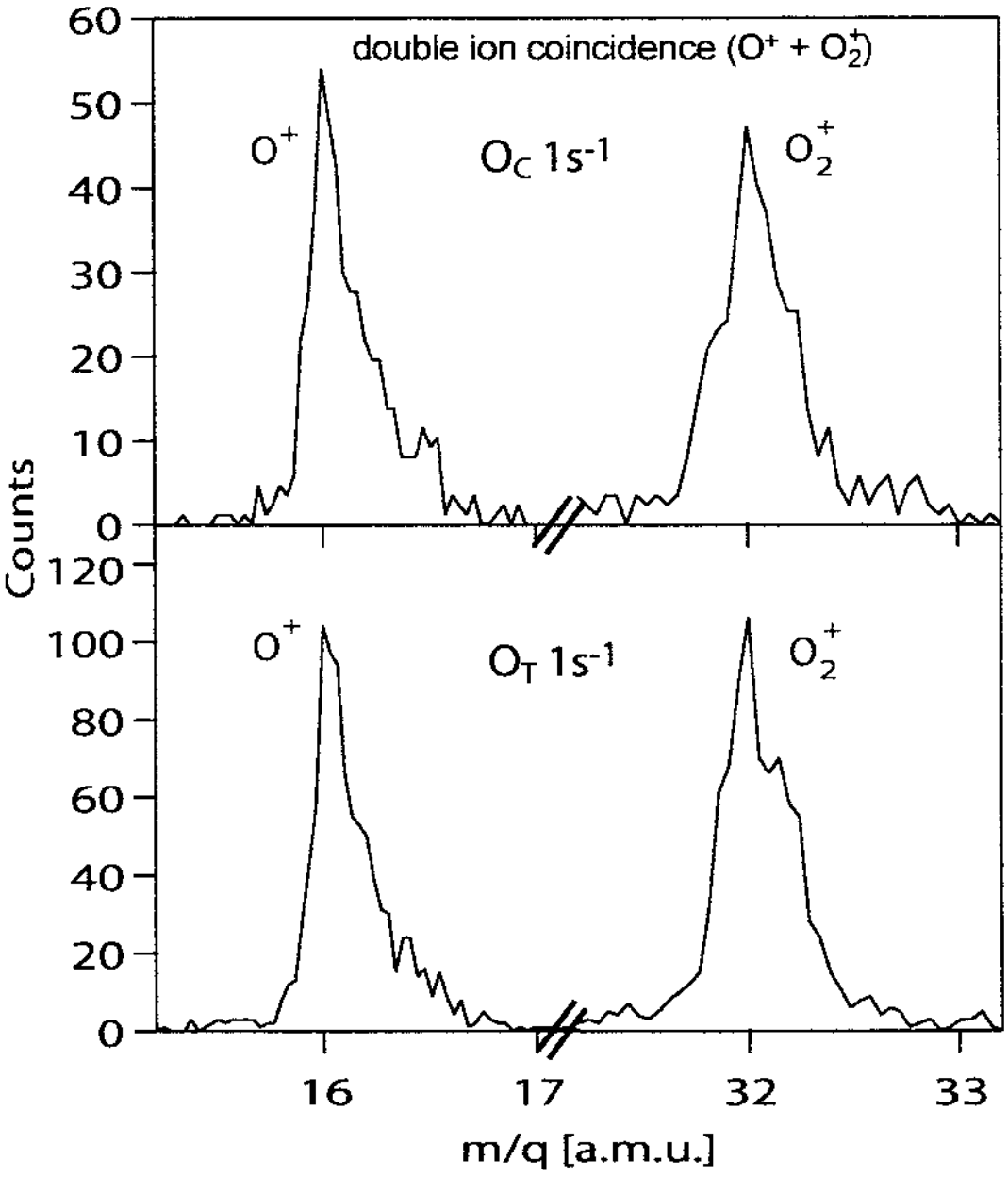


Figure 3

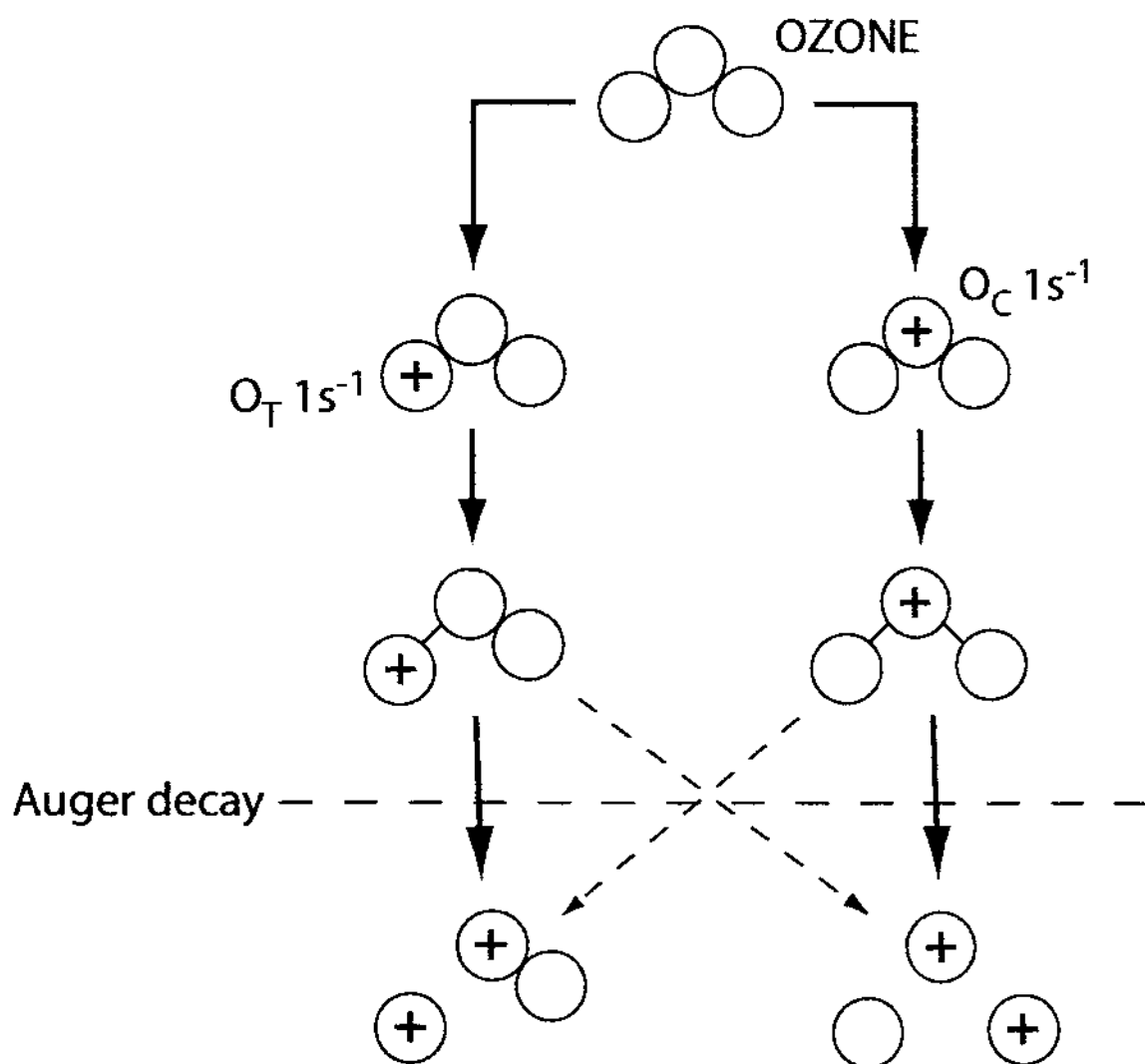


Figure 4

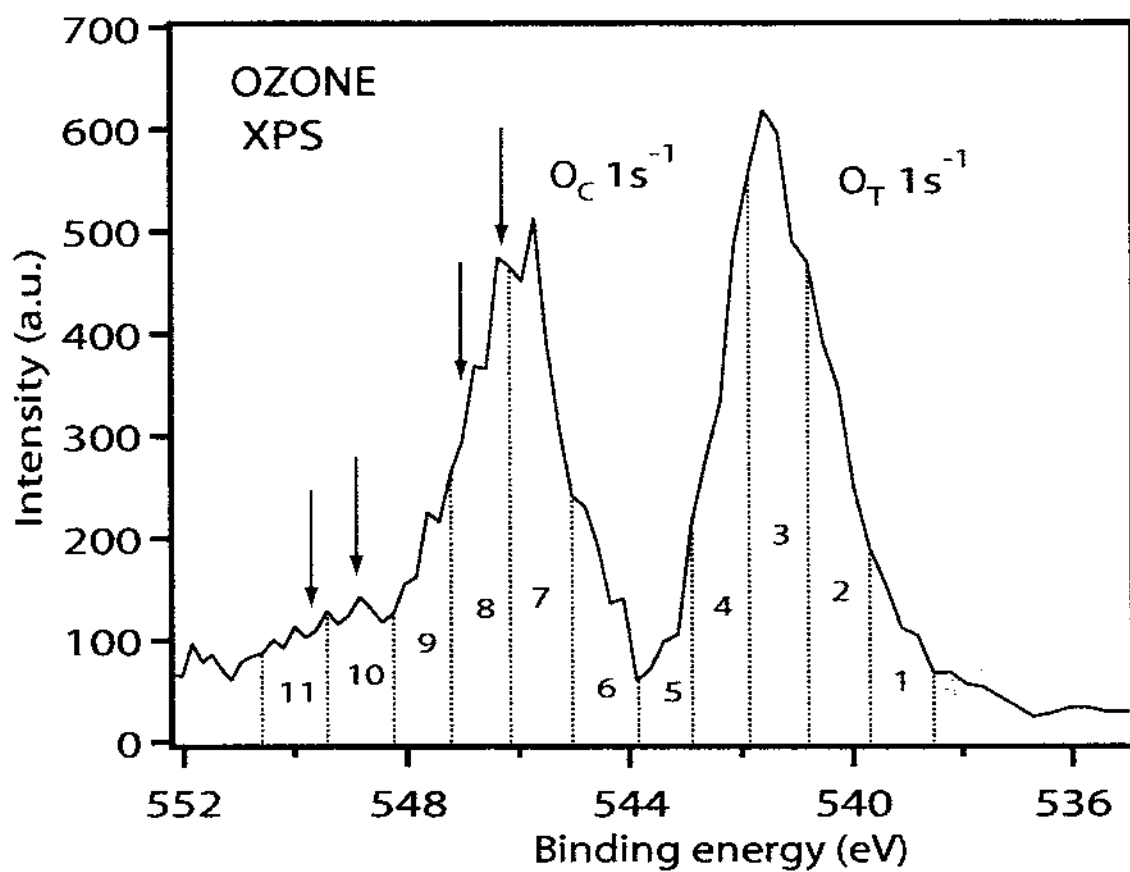


Fig. 5

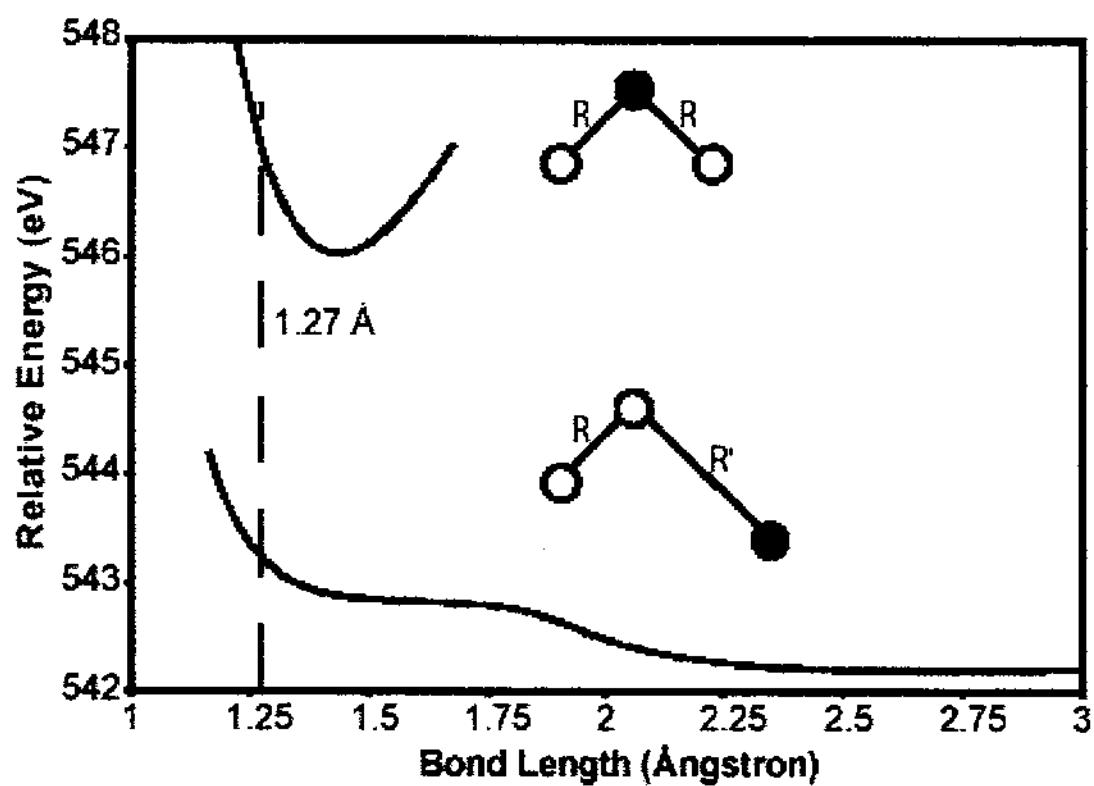


Fig.6

Polarization dependent effects in photo-fragmentation dynamics of free molecules

A. Mocellin^{a,b}, R. R. T. Marinho^{a,c}, L. H. Coutinho^{a,b}, F. Burmeister^d, K. Wiesner^d, A.
Naves de Brito^{a,b}

^a *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Box 6192 CEP 13084-971, Campinas-SP, Brazil*

^b *Campinas State University - UNICAMP/IFGW, Box 6165 CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil*

^c *Institute of Physics, Brasilia University, Box 4455, 70910-900 Brasília-DF, Brazil*

^d *Dept. of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden*

ABSTRACT

We present multicoincidence spectra of nitrogen, formic acid and methyl methacrylate. We demonstrate how to probe the local symmetry of molecular orbitals from molecules core excited with linearly polarized synchrotron radiation. The intensity distribution of the photoelectron photo-ion photo-ion coincidence (PEPIICO) spectrum reflects the selectivity and localization of core excitation by polarized light. By simulating the spectra the angular dependence of the fragmentation is determined.

INTRODUCTION

It has been shown that the probability of core exciting di- and tri-atomic molecules depends upon the relative orientation of the light vector and the maximum electron density of the intermediate-state orbital. The basic idea in this article is to show that this dependence is valid even for larger molecules. Here the excitation is localized to the core-hole site, thus the excitation probability depends on the relative orientation of the light vector and the bonds to the core-excited atom. The molecules chosen for this study are formic acid and methyl methacrylate.

The localized character of core orbitals as compared to valence orbitals, often delocalized, produces a rich variety of new phenomena that are the subject of vigorous activities in the field [1-4]. For example, localization may be responsible for selective photo-fragmentation as a function of the excitation site. Apart from the characteristic of being localized, a core orbital may present a non-bonding character. This is however not always true. For example, core ionized fluorine, using the well-known $Z+1$ approximation would be replaced by argon which, being a closed shell atom, often may lead to a weakening of the chemical bond. If this core electron is instead promoted to an empty valence orbital its character needs to be taken into account when discussing molecular fragmentation. In diatomic molecules, composed by first row atoms such as C, N, O and F, the lower unoccupied orbitals are π^* and σ^* . In general, the σ^* orbital can be strongly anti-bonding. The core-excited states have a typical lifetime of a few femtoseconds, which is much shorter than typical vibrational or rotational motion. Still it has been observed, for several molecules, that dissociation occurs during these femtoseconds [5-8]. In these so-called ultra-fast

processes, dissociation occurs in competition with the secondary resonant Auger decay following the core excitation. Even if the molecule is not dissociating ultra fast, during the core-excited state, small nuclear motion may take place leading to a weakening of specific bonds. In ozone, such a process has been observed by our group using quasi-alignment effects due to excitation of K-shell orbitals by linearly polarized light [9]. The results of these measurements and interpretation were further confirmed using an independent technique, the resonant Auger spectroscopy (RAS) [10].

An interesting feature of core excitation is the dependence of its intensity as a function of the orientation of the intermediate state orbital with respect to the light electric vector. Out of a set of randomly oriented molecules only a subset of these molecules are excited to, say, σ or π like resonances. This subset will be composed by quasi-aligned species. This idea has been demonstrated in diatomic molecules such as N_2 , CO, NO, see for example references [11, 12, 13, 14]. It has also been extended to linear triatomic molecules such as CO_2 and N_2O [15, 16]. An extension of this concept to larger molecules, without a well-defined axis of symmetry, still remains to be done and is the subject of the present paper. The quasi alignment property has been used both in photoelectron spectroscopy as well as photoelectron photo-ion photo-ion coincidence (PEPIICO) spectroscopy. One example is a study performed in O_2 where the so-called Doppler red and blue shift in the emitted electrons after ultra-fast dissociation has been observed [17]. Quasi-alignment in O_2 molecules producing dissociated atoms moving either away or towards the electron detector was crucial in these measurements. In the present article, we explore the quasi-alignment property upon core excitation but from the ion-spectroscopic point of view.

Let us explain in more detail how molecular quasi-alignment happens in the first place. For simplicity, we will restrict ourselves to K-shell excitation. The initial state, 1s orbital, in this case is spherically symmetric. Let us also restrict ourselves to diatomic molecules as well as only to two possible final orbitals: namely the π^* and the σ^* orbitals. Although at the first sight this may seem quite restrictive, because of the core localization, we aim to show that even more complex systems may be described, as a good approximation, with the help of this simplified theory. According to J. Sthör [18] the excitation probability, α , is given by:

$$\alpha \propto |e \cdot \langle g | r | \Theta \rangle|^2 \quad [1]$$

Where e is the electric field vector and $\langle g | r | \Theta \rangle$ the dipole vector matrix element between the initial, $|\Theta\rangle$, and final state $\langle g|$. The initial state $|\Theta\rangle$, to a very good approximation, can be described by the spherically symmetric 1s orbital. Due to the localization of the core orbital, only the atomic valence components of the excited atom dominate in the evaluation of the dipole vector matrix element [19]. All these arguments simplify substantially the evaluation of equation [1]. In particular, if we consider excitation to σ^* orbitals this formula reduces to:

$$\alpha \propto \cos^2 \theta \quad [2]$$

Where θ is the angle between the electric field vector and the vector pointing along the largest amplitude of the intermediate state orbitals.

In Fig. 1 we illustrate which subset of molecules is preferentially excited in the case of excitation from a $1s$ to a σ^* orbital. Also indicated in Fig. 1 is the possibility to include a time-of flight (TOF) detector in two positions. Let us discuss this detector in more detail. After core excitation and decay, one or more electrons are emitted. An applied strong field in this region accelerates the ejected electrons towards the electron detector, which are used to mark the moment of the ionization. The created fragmented ions will be accelerated in the opposite direction towards the ion detector shown in Fig. 1. Kinetic energy release from the molecular fragmentation will be reflected in the time of flight of the fragments according to the formula:

$$t = t_0 + \frac{|p|\cos\phi}{a} \quad [3]$$

where t_0 is proportional to the mass to charge ratio of a given ion initially at rest. The momentum “ p ” of the ion projected in the axis of the TOF is given by $|p|\cos\phi$, ϕ is the angle between this momentum vector and the axis of the TOF. In addition “ a ” is proportional to the extraction field in the ionization region. As a good approximation, we can assume ejection of the fragment ions along the bond axis (the well known axial recoil approximation). This formula shows that the kinetic energy release (KER) is proportional to changes in the TOF for a given fragment. Recent developments in the detector technology allow measurements of both time and arrival position of the ionic fragment, thus giving information of the momentum vector [20,21]. In this paper, we show that detecting the ionic fragments from quasi-aligned molecules at different angles between the spectrometer and light e -vector we get information about

the electron density distribution of the intermediate state orbitals in diatomic and polyatomic molecules.

The spectra of N_2 are considered in order to illustrate the excitation dependence, mentioned above, for a diatomic molecule. At the same time, the sigma-character of the shape resonance in N_2 is confirmed.

Formic acid (FA) and methyl methacrylate (MMA) are related molecules in the sense that both have a carboxy group ($-O-C=O$), see Fig. (2). Each oxygen atom is chemically shifted and their binding energies were obtained both theoretically and experimentally [22,23]. These two molecules have been studied in the context of model molecules for the polymer polymethyl methacrylate (PMMA), which has numerous practical applications. One particular area where this polymer is widely used is as photo resist for deep lithography using synchrotron radiation [see for example ref 24]. A photo resist becomes more or less soluble after exposure to VUV and soft X-ray light. The process behind, not fully understood yet, involves photo-induced bond break which changes the chemical properties of the polymer and its solubility.

Recently, an important step was taken to improve our understanding in this area. Monochromatic X-rays at the O1s edge has been employed to study selective fragmentation as a function of the excitation energy in PMMA [25]. Although studies dealing directly with the polymer are of highest importance, they are very difficult. Research in free molecules, related to the monomer, can give precious information, which are very difficult, or even impossible, to obtain directly from the polymer. For

example, sophisticated quantum mechanical calculations with high accuracy can only be performed in free molecules. The application of multi-coincidence spectroscopies, such as PEPInCO, to the entire polymer, yield extremely complicated spectra with high background. In order to overcome this problem, more sophisticated measurements need to be carried out. For example, by detecting the kinetic energy of the ejected electrons one could simplify the analysis of PEPInCO spectra enormously.

Core-excitation studies on a series of related gas phase molecules have been extrapolated to the polymer in a few important cases [23, 26]. Following this idea, methyl methacrylate was studied using PEPICO and PEPIPICO techniques as a model system for PMMA [27].

An interesting feature observed in ref. [27] was a broadening, in some fragment ion peaks such as $-\text{OCH}_x$ ($x=0,1,2$) as well as C_3H_x ($x=0,1,2,3$), at excitation energies connected to locally " σ^* " C-O and " σ^* " C=O resonances as compared to excitation to locally " π^* " C=O resonance. The index C-O means that the electron density is, to a large extent, more concentrated along the $\text{C}_1\text{-O}$ bond (C_1 being the $\text{O-C}_1=\text{O}$ carbon), see Fig.2. In contrast, a few other fragments, such as the parent ion and the CH_x group, produced no noticeable broadening. The first interpretation proposed was based upon an increased KER of these fragments at particular resonances.

In the present paper, we relate changes in line width to the symmetry of the intermediate-state orbital of the core excitation. This is first illustrated for N_2 . We show that the line shape of some of the dissociation channels in the PEPIPICO spectrum of the polyatomic molecules FA and MMA are affected in the same way.

This is explained with the excitation probability being locally dependant on the orientation of the intermediate-state orbital. The studies were performed in the oxygen edge since, instead of five carbons; only two chemically shifted oxygen atoms are present, thus simplifying the analysis. Also the “ σ^* ” orbital chosen, (C_1-O), presents an electronic density near to one of the oxygen atoms. This simplifies the interpretation.

EXPERIMENTAL SET-UP

The experiments were performed at the Brazilian synchrotron light source “Laboratório Nacional de Luz Síncrotron” (LNLS) at a bending magnet beamline. Monochromatic light was obtained using a Spherical Grating Monochromator (SGM) which provides about 10^{10} photons per second in a 0.5 by 0.5 mm spot with a resolving power of $\Delta E/E=3000$. The beamline is equipped with a newly built end-station composed by a time-of-flight (TOF) spectrometer, which is rotatable with respect to the polarization vector of the exciting beam. The pressure in the gas cell was kept at about 2×10^{-6} mbar in order to reduce the probability of false coincidences. Formic acid and methyl methacrylate were purchased from Aldrich chemical company. N_2 was bought from White Martins. The N_2 sample had a purity of 99.999%, formic acid a purity of 99.8% and methyl methacrylate 99.5%. The TOF analyzer operates in a space focusing conditions and is equipped with a lens system. This system allows detection of ions with kinetic energy as high as 50 eV without angular discrimination. More details about the spectrometer are given elsewhere [8]. Important for this paper is the fact that no angular discrimination of energetic fragments has to be taken into account.

The instrumental broadening is the same for the different positions of the TOF analyzer and does not affect the line shape in the TOF spectra. This has been carefully checked with measurements on Argon gas. Since there is no angular excitation dependence of argon the peak shape should be the same for any position of the TOF spectrometer with respect to the light vector. The set-up used for the presented study does not produce any difference in line shape for different analyzer positions.

METHOD

Fig. 3 shows a diagram to describe the PEPICO spectrum when the TOF axis is perpendicular to the exciting electric vector. Two dissociating diatomic molecules are shown with two atomic p-orbitals parallel to the bond axis, forming a molecular σ orbital. The first step in the studied process is the electronic excitation. The excitation probability from a 1s orbital to a σ orbital is maximum for the exciting light vector parallel to the bond axis of molecule. The excitation probability is dropping off with $\cos^2$ of the angle between light e-vector and molecular axis. The next step after, or sometimes during electronic deexcitation, is the dissociation. According to the axial recoil approximation, the molecule is dissociating in line with the breaking bond. In case of a diatomic molecule, there is no other possibility. Positioning the detector parallel to the light vector leads to a difference in time of flight for the two fragments pushed into opposite directions by the KER (Fig.3a). Whereas positioning the detector perpendicular to the light vector does not generate any flight difference for fragments pushed to the left or to the right (Fig. 3b).

In order to evaluate the kinetic energy release and line shape, we have performed a rotation of the double coincidence spectrum as shown in Fig. 4. This rotation can be easily accomplished by transforming TOF T1 and T2 of each fragment according to the formula: $T_{\text{plus}} = qT1 + vT2$ and $T_{\text{minus}} = qT1 - vT2$. Where q and v are the charge multiplicity of the first and second fragment. In the right side of Fig. 4 the corresponding rotated diagram is shown together with the appropriate integrated projections. The projection in the T_{plus} axis reflects the instrumental and Doppler broadenings while projection in the T_{minus} axis is proportional to the KER. The center part of the projection, at about 640 (ns) is composed by ion pairs ejected perpendicular to the TOF axis while ion pairs ejected along the TOF axis are responsible for the intensity observed around 600 and 680 ns. This projection is a good way to detect possible alignment effects. In the rest of this paper we will only compare the T_{minus} projection, which contains all relevant information concerning the quasi-alignment effects.

N2 DISCUSSION

We illustrate the above explained excitation dependence for the case of N_2 .

In Fig. 5, the measured T_{minus} projection of $N^+ + N^{++}$ is shown. We have three groups of spectra taken at the following excitation energies: $N1s \rightarrow \sigma^*$ shape resonance at 418 eV (Fig.5a); $N1s \rightarrow \pi^*$ at 401.0 eV (Fig.5b) and 50 eV above the $N1s$ threshold, (Fig. 5c). At each energy, three spectra were taken with the TOF placed in the following positions: zero degrees with respect to the polarization vector, at the pseudo-magic angle (54.7 degrees) and perpendicular. As shown in ref. [11], by measuring TOF spectra at the pseudo-magic angle we can disentangle between quasi-

alignment effects and possible angular discrimination problems against energetic ions since only the later may be present. Analysis of the spectra, taken at this angle, confirms that possible angular discrimination against KER must be regarded as negligible.

The excitation energy has been tuned to the $N1s \rightarrow \sigma^*$ resonance in Fig. 5a which shows the experimental data. When the TOF is placed perpendicular to the excitation beam (90°), only one peak is observed whereas when the TOF axis is placed parallel (0°) to the electric vector a double peak structure is observed. This is exactly what is schematically illustrated in Fig. 3.

In Fig. 5b, the excitation energy has been tuned to the first π^* resonance. The π^* orbital has an electron density distribution perpendicular to the bond axis and is doubly degenerate due to the triple bond. The predicted TOF spectrum, for this resonance, is a broadened or double peak structure when the TOF axis is perpendicular to the excitation beam and a single narrower structure in the parallel geometry. Fig. 5b fits very well with these predictions.

SIMULATIONS

In order to determine the symmetry character for the different excitations we performed Monte Carlo simulations of the N_2 PEPICO-spectra using the following procedure. The TOF spectrum is determined with the kinetic energy and angular distribution of the ionic fragments, the orientation of the TOF-tube with respect to the light vector and its geometry and applied electric fields. Only energy and angular distribution are unknown parameters in the simulation. The TOF spectrum taken at

54.7° is, in first order, independent of the angular distribution of the intermediate state orbital which determines the angular distribution of dissociation. Thus, we determined the kinetic-energy distribution from the TOF spectrum at 54.7°. With the kinetic-energy distribution we determined the angular distribution of the fragmentation simulating the TOF spectra taken at 0° and 90°. In this calculation the photon beam is assumed to be 100% linearly polarized, which is true to 10%. The result of the simulation is shown in Fig. 6. The simulation lead to the following symmetry of the intermediate state orbitals: The $N1s \rightarrow \sigma^*$ shape-resonant excitation has $55 \pm 10\%$ σ character. The $N1s \rightarrow \pi^*$ excitation has $50 \pm 10\%$ π character.

RESULTS AND DISCUSSION

Let us start by briefly discussing the ion yield (TIY) spectra of FA and MMA. These spectra, taken at the oxygen edge, are presented in Fig. 7. The assignment of the structures of interest in FA where based on ref. [28]. In the case of the MMA spectrum, the assignment was made after comparison with the spectrum of PMMA and related molecules [18]. Calibration of the MMA TIY was performed using the FA spectrum. The FA and MMA spectra were recorded in sequence and in the same storage ring injection. The same photon energy shift applied to the FA TIY was also applied to the MMA TIY.

The PEPICO spectrum of FA is presented in Fig. 8. H^+ is the strongest peak, four other groups can also be distinguished. Three of them are CH_x^+ , OH_x^+ and COH_x^+

($x=0,1$). The fourth group is composed by the parent molecular ion and fragment ions such as COOH_x ($x=1,2,3,4$). In the case of $x=3, 4$, one or two hydrogen attached to the molecules during their entrance in the gas inlet system. At very low sample pressure (2.10^{-7} mbar) in the experiment this recombination process disappeared. The width of the other peaks in the TOF spectrum remained unchanged in both situations. The PEPICO spectrum can be used to study molecular quasi-alignment, however a peak in this spectrum may also contain one or more contributions from aborted events from higher order coincidences which may very well wash out the effect. In order to avoid this problem, we will focus the present study on the double coincidence:

$\text{H(O)C}^+ + \text{OH}^+$ at the excitation energies $\text{O}1s \rightarrow \sigma^*_{\text{C-O}}$ which was identified in Fig 7. In this case, the fragment HCO^+ , most likely, corresponds to HC=O^+ since the double bond C=O is stronger and an unlikely recombination would need to be considered if other assignment would be chosen. In addition, the C-O bond will be weakened after excitation from the $\text{O}1s$ to the antibonding " $\sigma^*_{\text{C-O}}$ " orbital. If our prediction is right the excitation probability from the localized $\text{O}1s$ to the " $\sigma^*_{\text{C-O}}$ " orbital will depend upon the localized electronic distribution of the core excited orbital which is along the C-O bonding. Therefore, a quasi alignment of this bond with the electric vector will result in a line shape similar to that of the $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$ pair. Some differences, not related to the degree of quasi-alignment, are however expected to modify the profile of the pair HCO^+ plus OH^+ as compared to the $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$. They are: (1) the KER is likely to be smaller since both ions are singly charged which results in a smaller Coulomb repulsion; (2) the fragment mass is larger which decreases the TOF difference between the ejected fragments towards and opposite to the ion detector. In Fig. 9a the PIPICO projection is shown for the TOF spectrometer placed in three angles with respect to the polarization vector. A clear double peak structure is readily observed

when the TOF is placed parallel to the electric vector thus confirming the quasi-alignment theory and the fact that the excitation probability is increased when the C-O bond is parallel to the electric vector. The spectrum is shown in units of TOF since, according to formula 3, there is a direct connection between this unit and the momentum acquired by the fragments. In Fig. 9b, the PIPICO projection taken 50 eV above the O1s $\rightarrow$ " π^* " is shown. In this case, the excitation from a spherically symmetric orbital to the continuum will not produce quasi-alignment. The profiles taken at the three angles, shown in Fig. 9b, are also consistent with our predictions.

As a last step, let us analyze the spectrum of MMA and investigate possible effects due to the alignment. The PEPICO spectrum of MMA is shown in Fig. 10. Apart from the H⁺ peak, three main groups are identified: CH_x⁺, COH_x⁺ (x=0,1) and a third group is dominated by the fragment C₃H_x (x=1,2,3,4). Larger fragments, such as C₄H₆⁺, C₄OH₆⁺, and C₅O₂H₉⁺ have substantially smaller intensity. This is also valid for excitation around the C1s edge. In order to proceed with a similar analysis as done to FA, we tuned the excitation energy to the O1s $\rightarrow$ " σ^*_{C-O} " resonance and tried to compare the double coincidence between CH₂(CH₃)CCO⁺ and OCH₃⁺. This task however turned out to be impracticable since the two fragments do not survive long enough to be detected. To overcome this problem, a compromise choice was made by studying the CCH₃C⁺ fragment in coincidence with the OCH⁺ or CH₃⁺ fragments. The CCH₃C⁺ fragment comes from CH₂(CH₃)CCO⁺ after two hydrogens and a CO group are lost. The CO group is most possibly the C=O since it is reasonable that the double bond is less likely to break. The OCH⁺ group comes from the OCH₃ group with two missing hydrogens. The group CH₃⁺ comes from the OCH₃⁺ without the oxygen atom. The other possibility would involve recombination, a double bond break and another

bond partially broken. This seems to be unlikely and we favor the first assignment. The consequence of secondary fragmentation for the quasi-alignment line profile shall be a partially wash out of the effects. This would be proportional to the size of the fragment lost and whether the fragment is directly connected to the quasi-aligned bond in consideration. The two pair, CCH_3C^+ plus OCH^+ and CCH_3C^+ plus CH_3^+ , differs only by the second part of the pair i.e OCH^+ as opposed to CH_3^+ . Therefore we will base our discussion, to explain changes in the line profile between the two pairs, only in the second part of the pair. The pair containing the group OCH^+ should be less affected since this group is directly connected to the quasi-aligned bond and only two hydrogen are lost before detection. The second pair, containing the group CH_3^+ , should suffer from a larger washout since this group is not connected directly to the quasi-aligned bond and a heavier atom, O, is lost before detection. Another reduction of the quasi-alignment effects to be considered, as the size of the molecule increases, is the contribution from other resonances as well as background at a particular excitation energy. For each of these geometries, the ejection angle of the discussed groups changes. Having these considerations in mind, let us analyze Fig. 10b. The PIPICO projection of the fragments $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{-OCH}^+$, corresponding to the analyzer placed at zero degrees with respect the electric vector, presents an unequivocal change in line shape as compared to the spectrum taken with the TOF placed perpendicular to the electric vector. A much less pronounced change is present in the case of the pair $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{CH}_3^+$ as expected from our previous discussion. Following the procedure applied to the other molecules, we also show the same spectra taken with excitation energy 50 eV above the O1s threshold. At this energy no alignment effect shall be present, which is confirmed by the spectra shown in Fig. 10c.

CONCLUSION

The aim of this paper was to show that, depending on the symmetry of the excited state, one could produce quasi-alignment of the core-excited molecules even for a complex molecule without a defined single axis of symmetry such as FA and MMA. Accordingly, effects of quasi-alignment in the line profile spectra of double coincidence spectra were observed in three molecules with increasing size. The effect decreases with the size of the molecule, which could be explained as due to the presence of other underlying resonances. In the case of MMA, the presence of secondary fragmentation leads to randomly angle-distributed momenta transmitted to the detected ion by the lost of the secondary fragments, further reducing the alignment effect.

This shows that the locality of the core excitation and quasi-alignment needs to be taken into account even for molecules with more than three atoms. An interesting perspective is to use this effect to get information about the symmetry of the populated orbitals during core excitation from the line shape of the multicoincidence peaks if the detector is placed both perpendicular and parallel to the electric vector.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful for the help from the LNLS staff, as well as financial support from the São Paulo Research Foundation (FAPESP), the Brazilian Natural Research Council (CNPq), the Swedish Foundation for International Cooperation in Research

and Higher Education (STINT) and the Swedish Natural Research Council (NFR).

ANB would like to thank Prof. G. G. B. de Souza for valuable discussions.

REFERENCES:

- [1] K. Ueda, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, R. Guillemin, P. Morin, S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3800.
- [2] R. Feifel, F. Burmeister, P. Salek, M.N. Piancastelli, M. Bäessler, C. Miron, H. Wang, I. Hjelte, O. Björneholm, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. Svensson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3133.
- [3] T. Ibuki, K. Okada, K. Saito, T. Gejo, J. Elect. Spect. 107 (2000) 39.
- [4] C. Miron, M. Simon, P. Morin, S. Nanbu, N. Kosugi, S.L. Sorensen, A. Naves de Brito, M.N. Piancastelli, O. Björneholm, R. Feifel, M. Bäessler, S. Svensson, J. Chem. Phys. 115 (2001) 864.
- [5] P. Morin, I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1913.
- [6] H. Aksela, S. Aksela, M. Ala-Korpela, O.-P. Sairanen, M. Hotokka, G.M. Brancroft, K.H. Tan, J. Tulkki, Phys. Rev. A 41 (1990) 6000.
- [7] O. Björneholm, S. Sundin, s. Svensson, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3150.
- [8] 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.
- [9] 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.

- [10] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bässler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M.N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm, S.L. Sorensen, J. Chem. Phys. 115 (2001) 3614.
- [11] N. Saito and I. H. Suzuki Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2740
- [12] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, E. Shigemasa Phys. Rev. Lett 62 (1989) 36
- [13] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita J. Chem. Phys. 97 (1992) 8842
- [14] J. D. Bozek, N. Saito, and I. H. Suzuki J. Chem. Phys. 100 (1994) 393
- [15] J. D. Bosek, N. Saito and I. H. Suzuki J. Chem. Phys. 98 (1993) 4652
- [16] J. D. Bosek, N. Saito and I. H. Suzuki Phys. Rev. A. 51 (1995) 4563
- [17] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M.N. Piancastelli, S. Svensson, S.L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2826.
- [18] J. Sthör, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science N°. 25 (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
- [19] K. Wiesner et al. To be published (2003)
- [20] M. Lavollée, V. Brems, J. Chem. Phys. 110 (1999) 918.
- [21] U. J. Becker, Electron Relat. Phenom., 112 (2000) 47
- [22] A. Naves de Brito, N. Correia, S. Svensson, H. Ågren, J. Chem. Phys., 95 (1991) 2965.
- [23] A. Naves de Brito, M. P. Keane, N. Correia, S. Svensson, U. Gelius and B. J. Lindberg, Sur. Inter. Anal. 17, (1991) 94
- [24] J. O. Choi, J. A. Moore, J. C. Corelli, J. P. Silverman and H. J. Bakhu, J. Vac. Sci. Technol. B6, (1988) 2286

- [25] E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, K. Tanaka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114 (2001) 585
- [26] J. J. Pireaux, S. Svensson, E. Basilier, P.-Å Malmqvist, U. Gelius, R. Caudano, K. Siegbahn, Phys. Rev. A, 14, (1976) 2133.
- [27] J. B. Maciel, PhD Thesis Rio de Janeiro Federal University (2000).
- [28] I. Ishii and A. P. Hitchcock, J. Chem. Phys. 87 (1987) 830

FIGURES CAPTIONS

Fig. 1

Schematic view of the experiment. Linearly polarized synchrotron radiation resonantly excites only a sub-set of the available molecules depending on the orientation of the σ^* orbital with respect to electric vector.

Fig. 2 Chemical formulas and numbering of each carbon in formic acid (FA) and methyl methacrylate (MMA),

Fig. 3

Illustration of the TOF spectra dependency as a function of the detector position with respect to the exciting e-vector for excitation from the 1s orbital to a σ^* orbital. Fig.3a (Fig.3b) The e-vector is placed parallel (perpendicular) to the e-vector.

Fig. 4

At the right side the PEPIPICO spectra of the pair $N^+ + N^+$ from N_2 taken at 50 eV above N1s threshold. The integrated spectrum is also shown. At the right side the rotated spectrum is shown in the gray scale contour plot. The projections are also shown. The projection along the summed time of flight axis reflects the instrumental and thermal broadening. Projection along the TOF difference axis shows a flat top, characteristics of the absence of alignment effects. This type of projection will be used to study quasi alignment effects.

Fig. 5

The measured T_{minus} projection of $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$ from N_2 is shown. We have three groups of spectra taken at the following excitation energies: $\text{N}1s \rightarrow \sigma^*$, (Fig. 5a); $\text{N}1s \rightarrow \pi^*$, (Fig. 5b) and 50 eV above the $\text{N}1s$ threshold, (Fig. 5c). At each energy, three spectra were taken with the TOF placed at parallel, perpendicular and at the magic angle compared to the polarization vector

Fig. 6

Comparison between experiment and simulation. We show $\text{N}1s \rightarrow \pi^*$ and $\text{N}1s \rightarrow \sigma^*$ shape resonances with the TOF placed at parallel and perpendicular with respect to the e-vector. Similar good agreement was also obtained for the TOF placed at magical angle.

Fig. 7

Total ion yield spectra of Formic acid and Methyl Methacrylate shown at the lower and upper part respectively. The peaks assignments important for the present discussion are given.

Fig. 8

The PEPICO spectrum of Formic acid is shown. Different fragments are identified.

Fig. 9

PIPICO spectra of formic acid taken with the TOF axis at three angles with respect to the polarization vector. The double peak structure present in (a) when the TOF is parallel (zero degrees) to the e-vector shows the presence of quasi alignment effect in polyatomic molecules without an axis of symmetry. See text for further discussion. In

(b) similar profiles are present at 50 eV above threshold, which is expected if no alignment is present.

Fig. 10

In (a) it is shown the PEPICO spectra of MMA. In figures 10 b,c (d,e) we show the PIPICO projection from the pair CH_3C_2^- plus $-\text{OCH}^+$ and CH_3C_2^+ plus $-\text{CH}_3^-$ respectively both at the $\text{O}1s \rightarrow \sigma_{\text{C-O}}^*$ (50 eV above threshold). Signs of quasi-alignment in fig 10b favors the proposal that this effect remains even in larger polyatomic molecules such as MMA. See text for discussion.

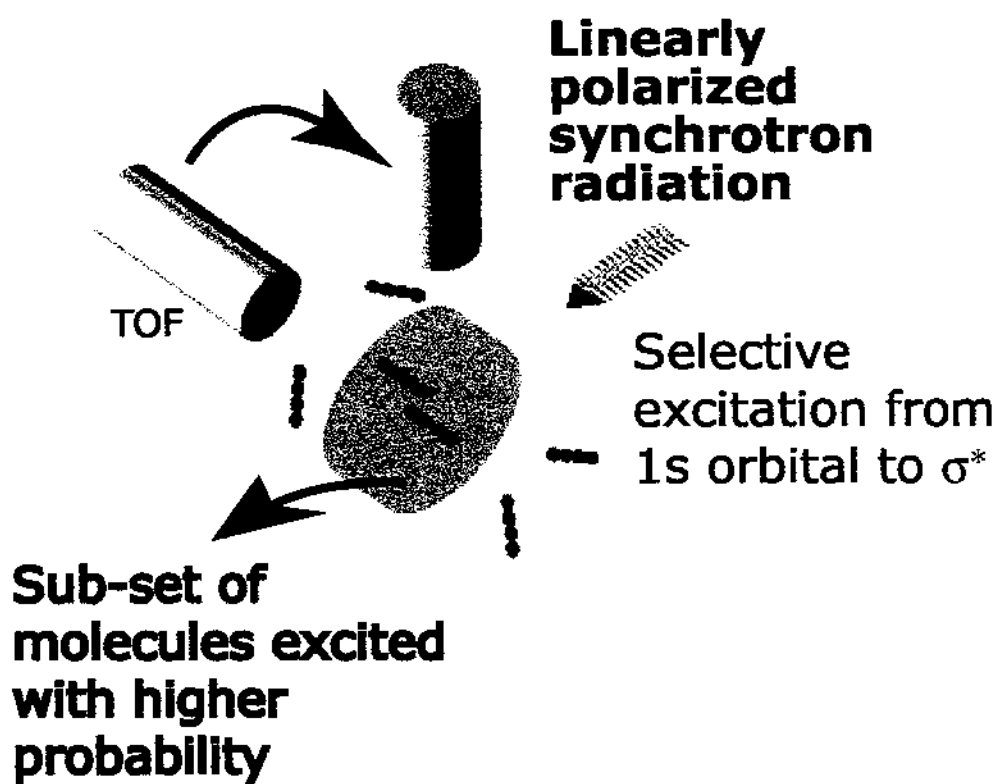
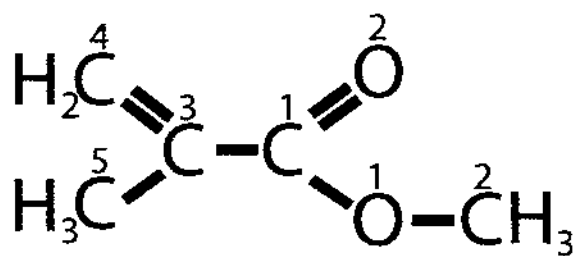
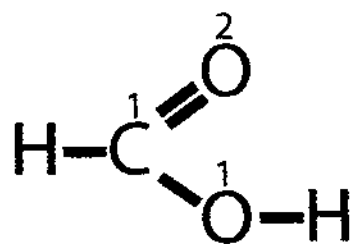


Fig. 1



Methyl Methacrylate (MMA)



Formic Acid (FA)

Fig. 2

Time of flight axis perpendicular with E vector

Excitation from 1s orbital to σ^*

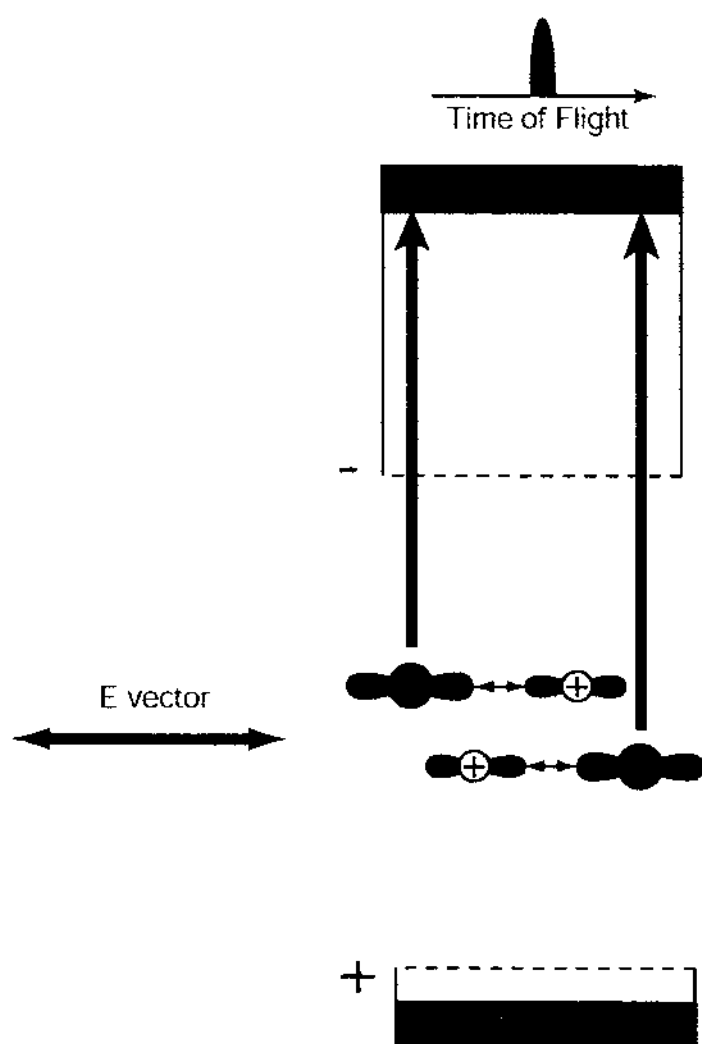


Fig. 3a

Time of flight axis co-linear with E vector

Excitation from 1s orbital to σ^*

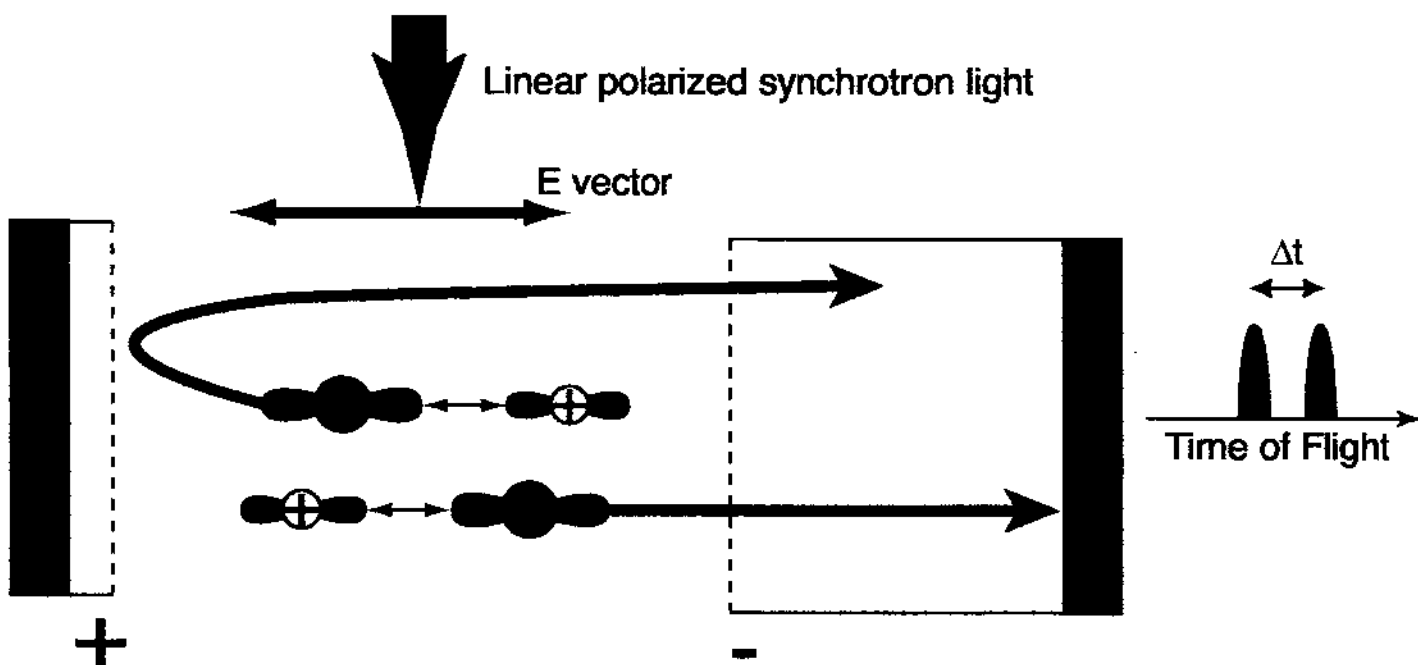


Fig 3.b

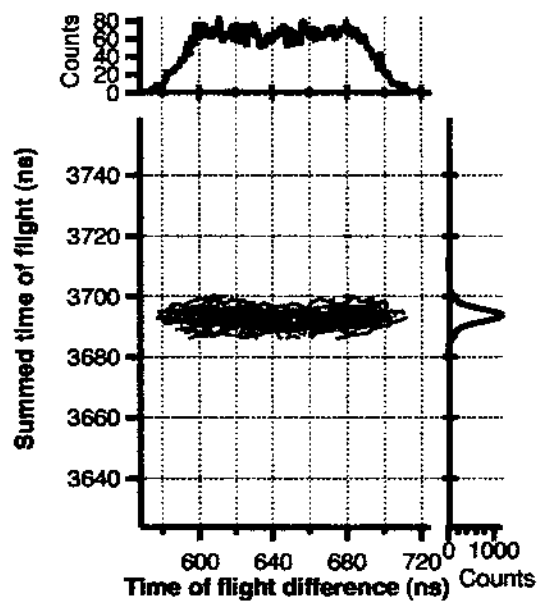
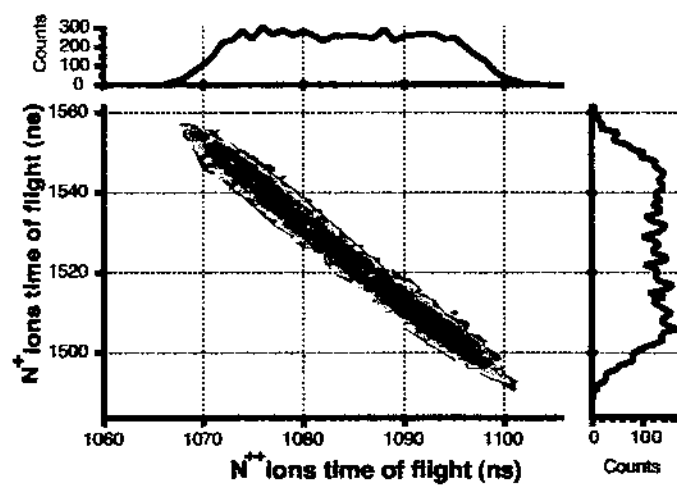
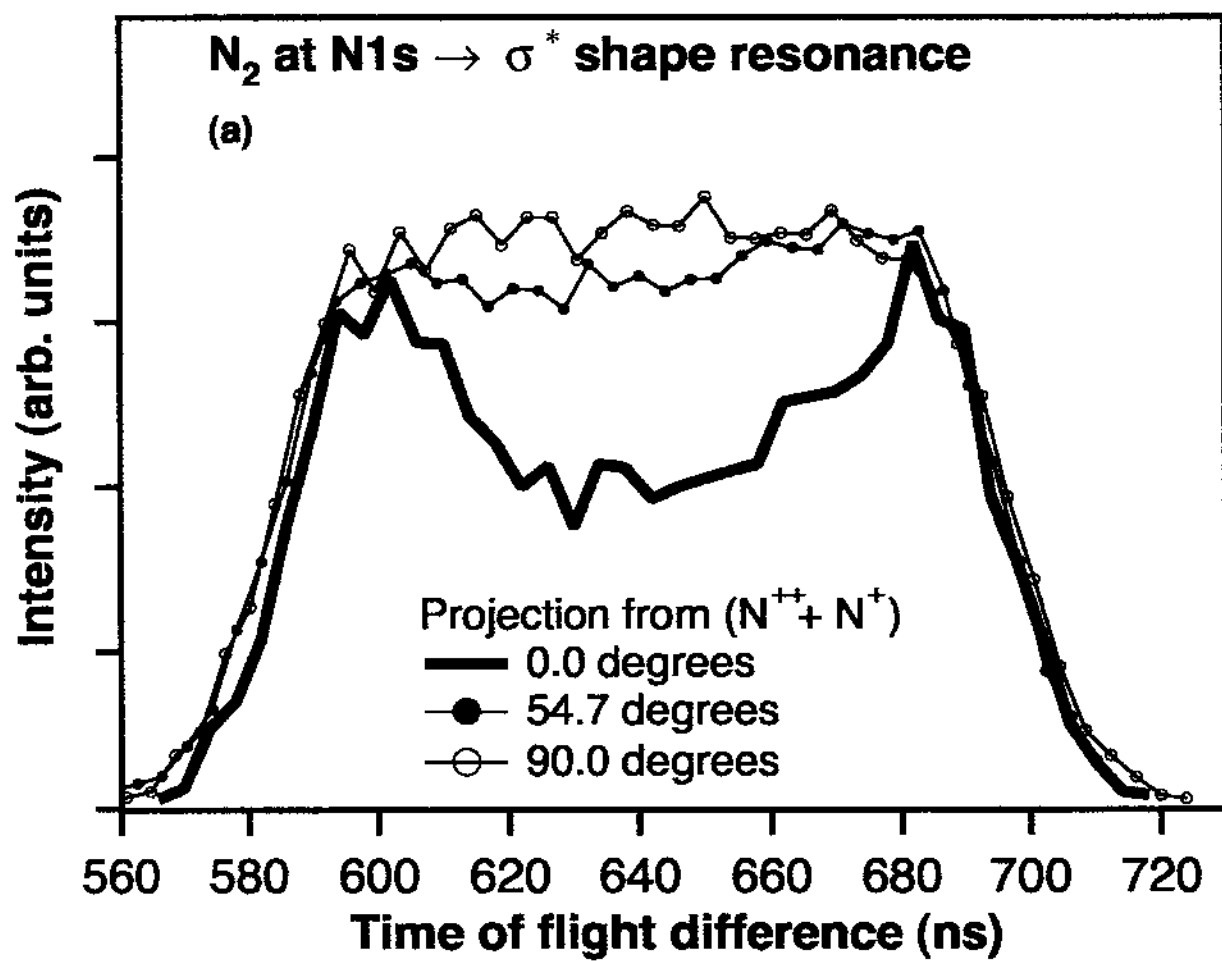


Fig.4

**Fig. 5a**

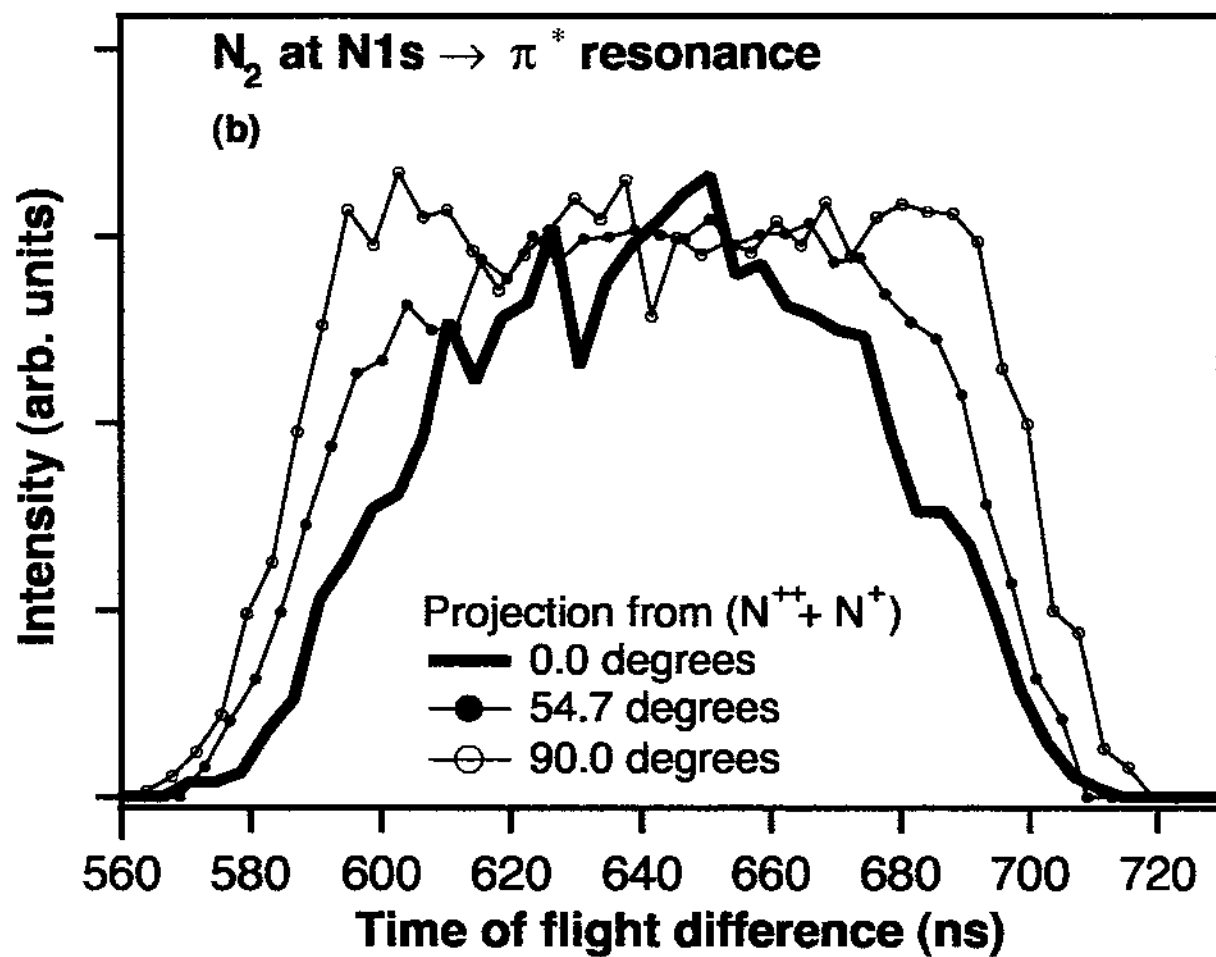


Fig. 5b

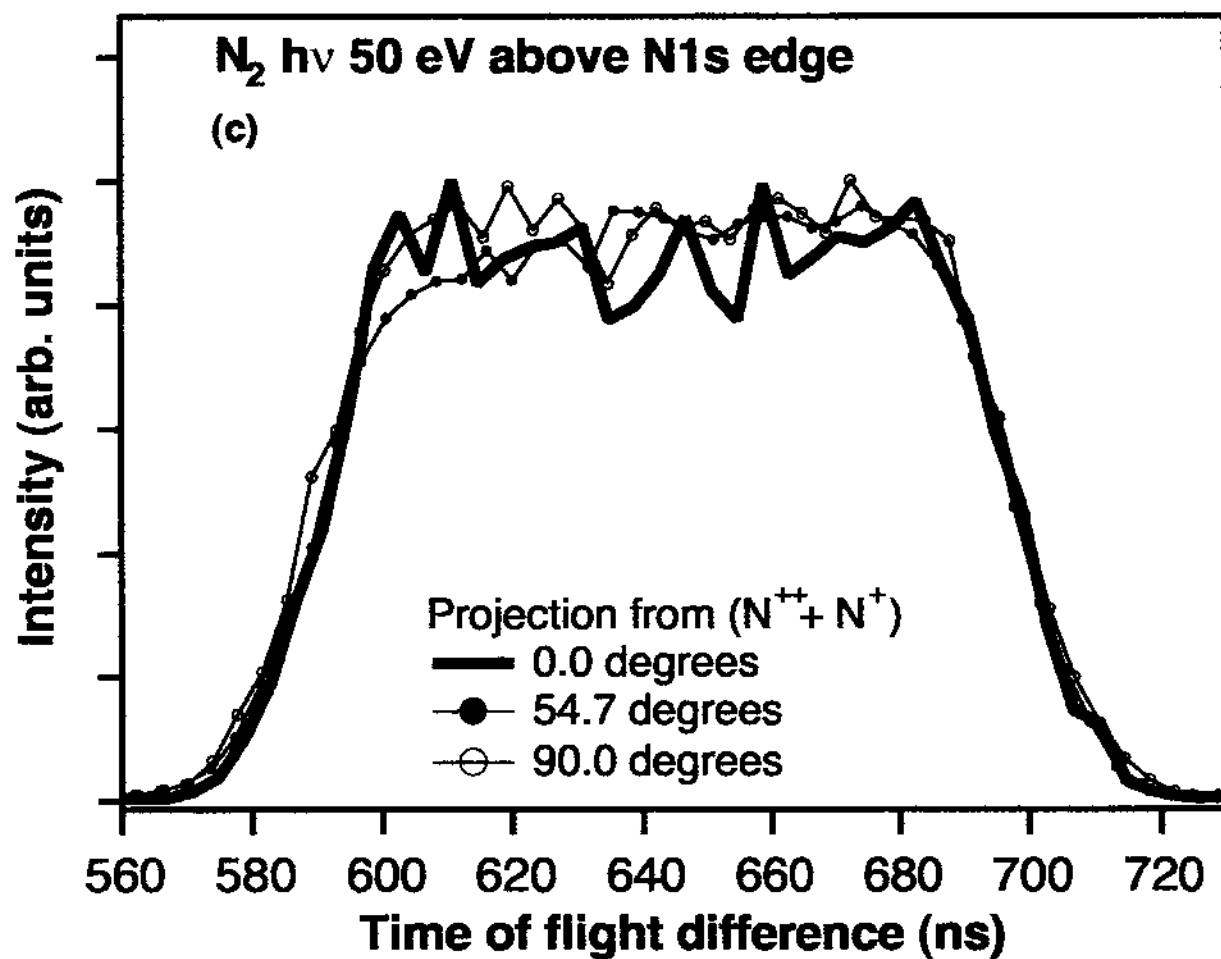


Fig. 5c

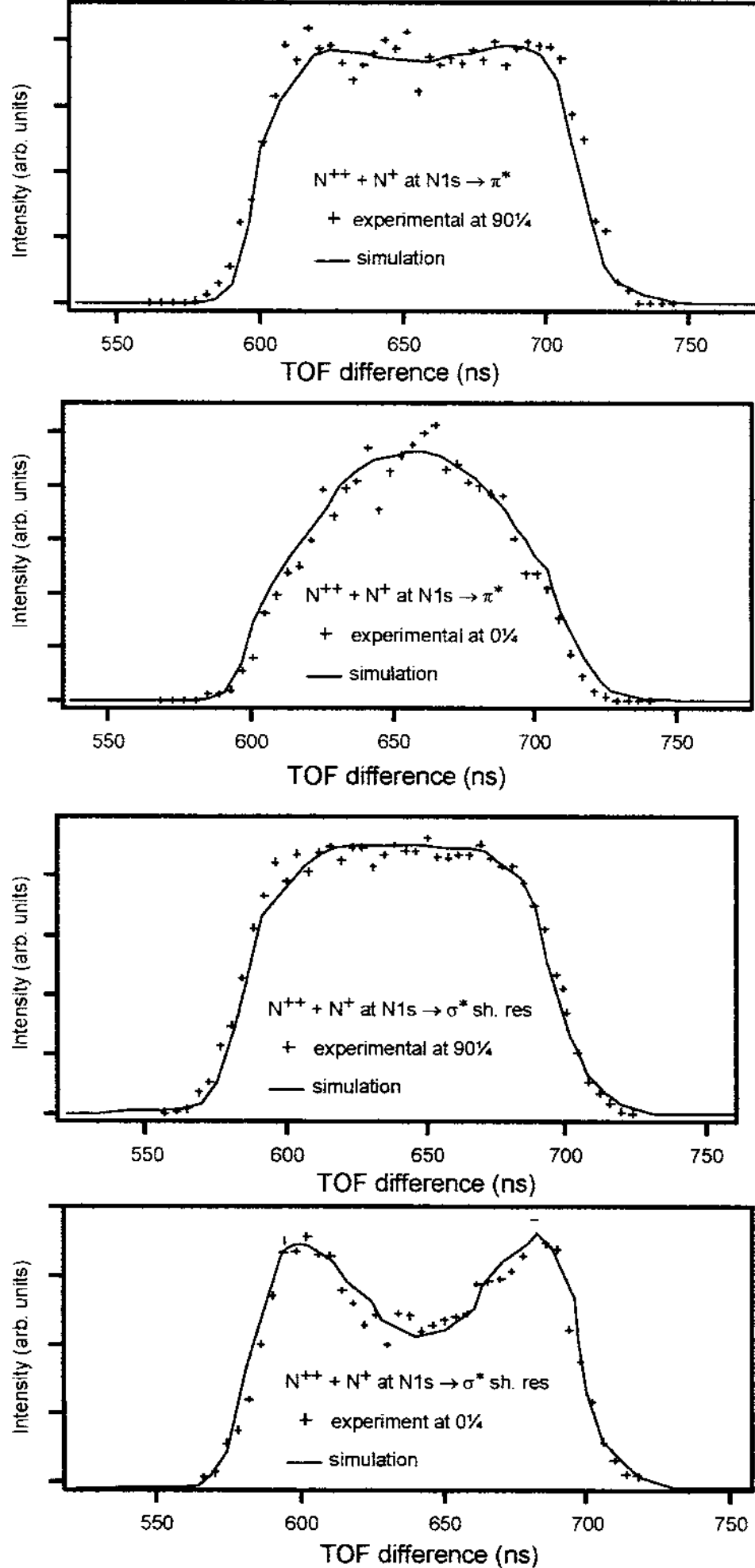


Fig.6

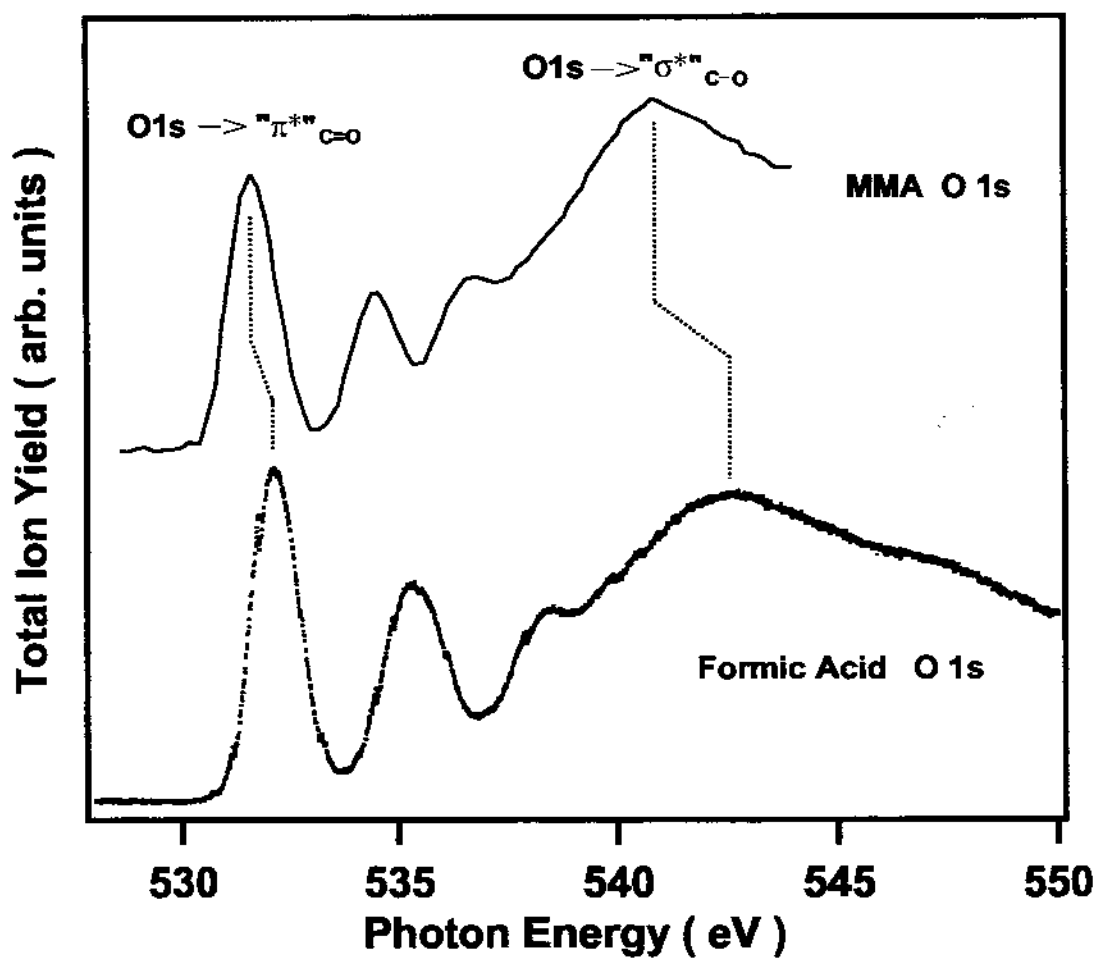


Fig. 7

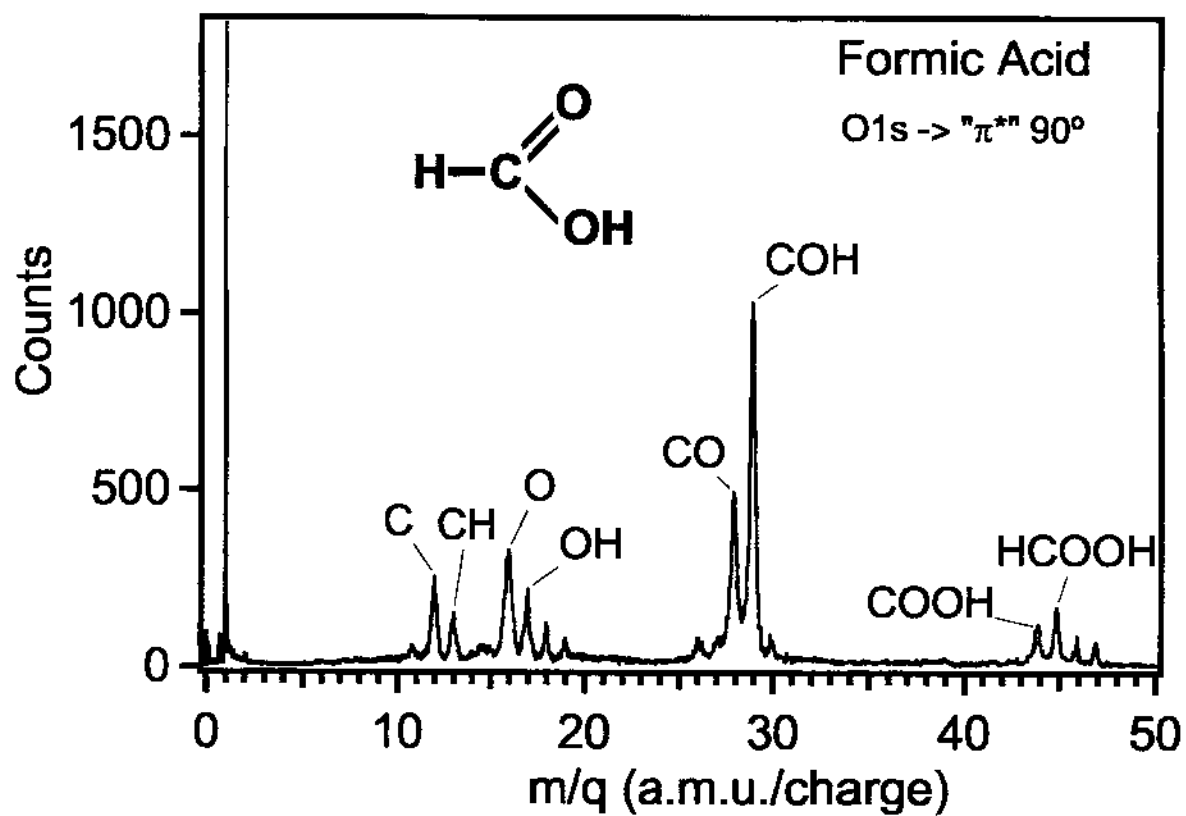


Fig. 8

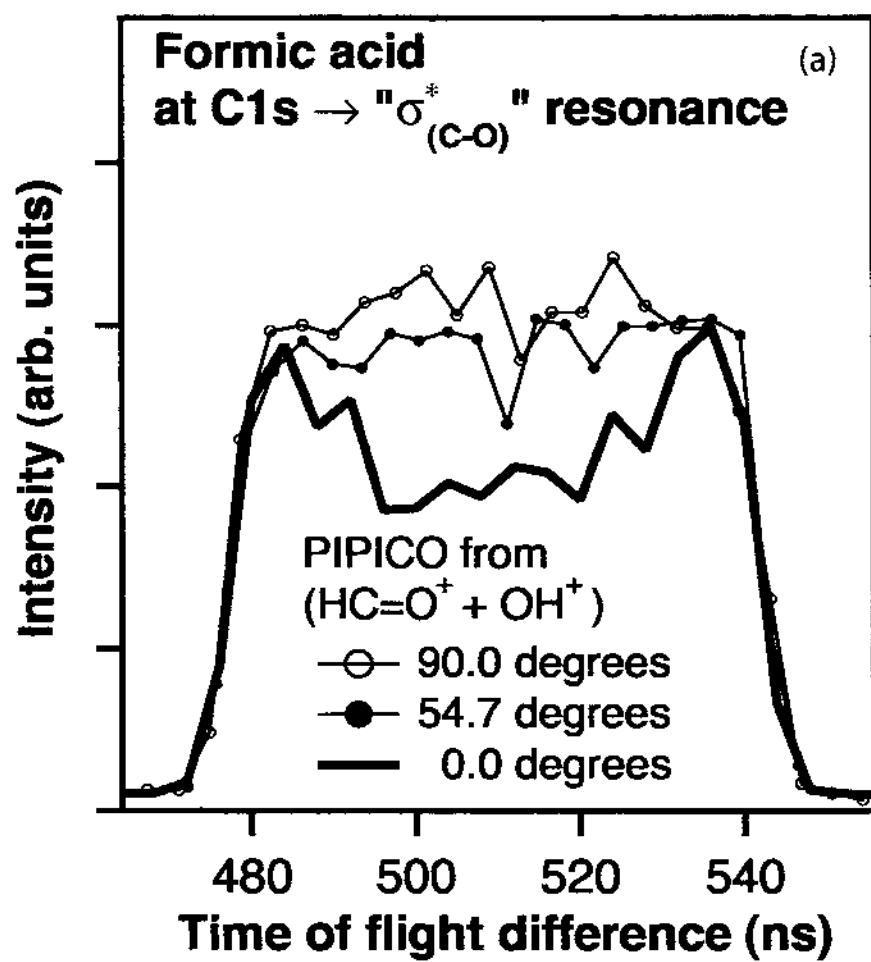
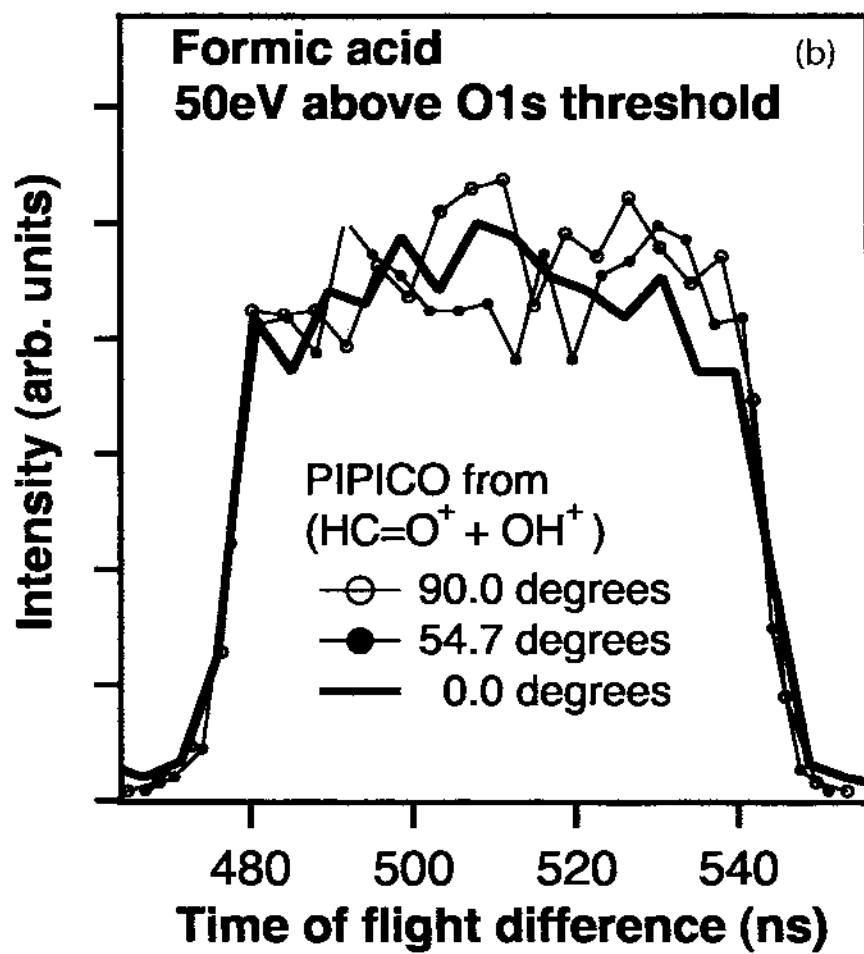


Fig. 9a



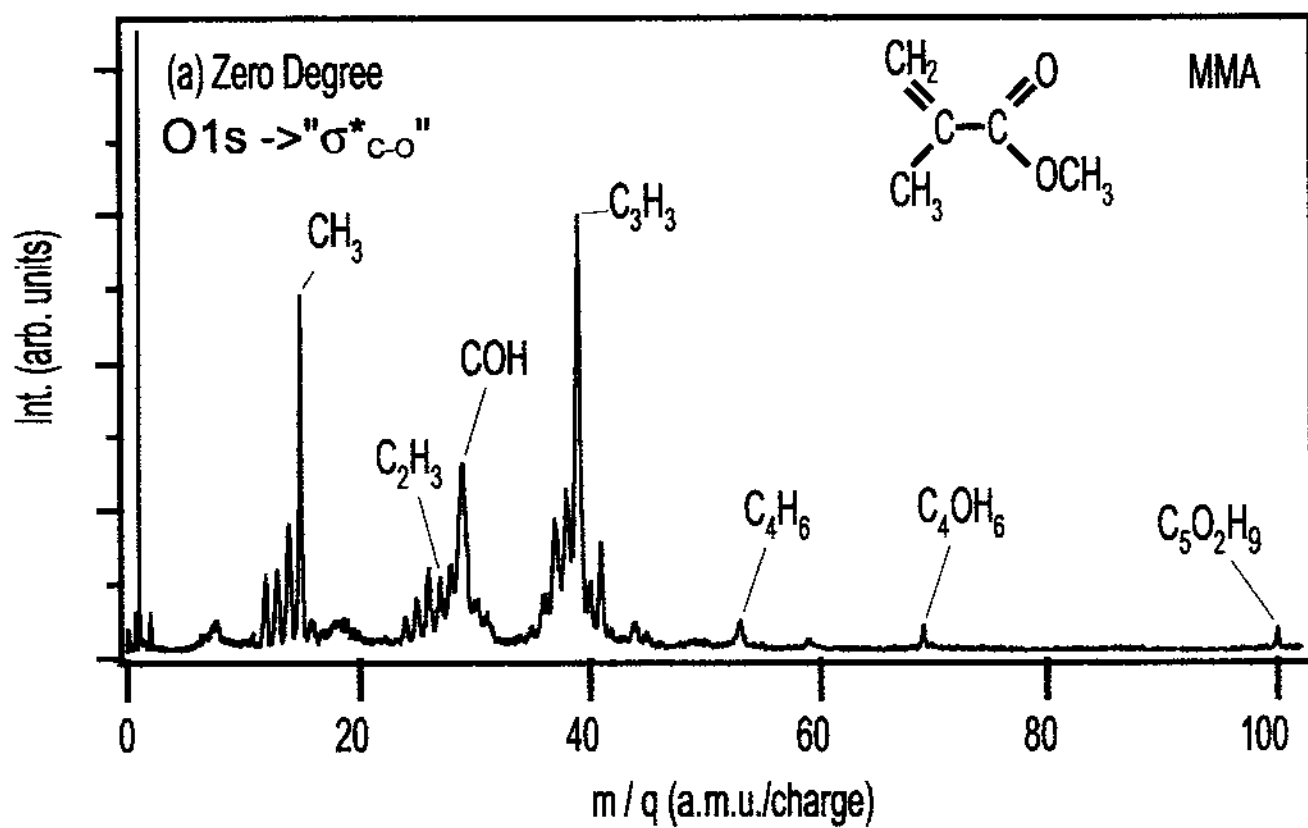


fig 10a

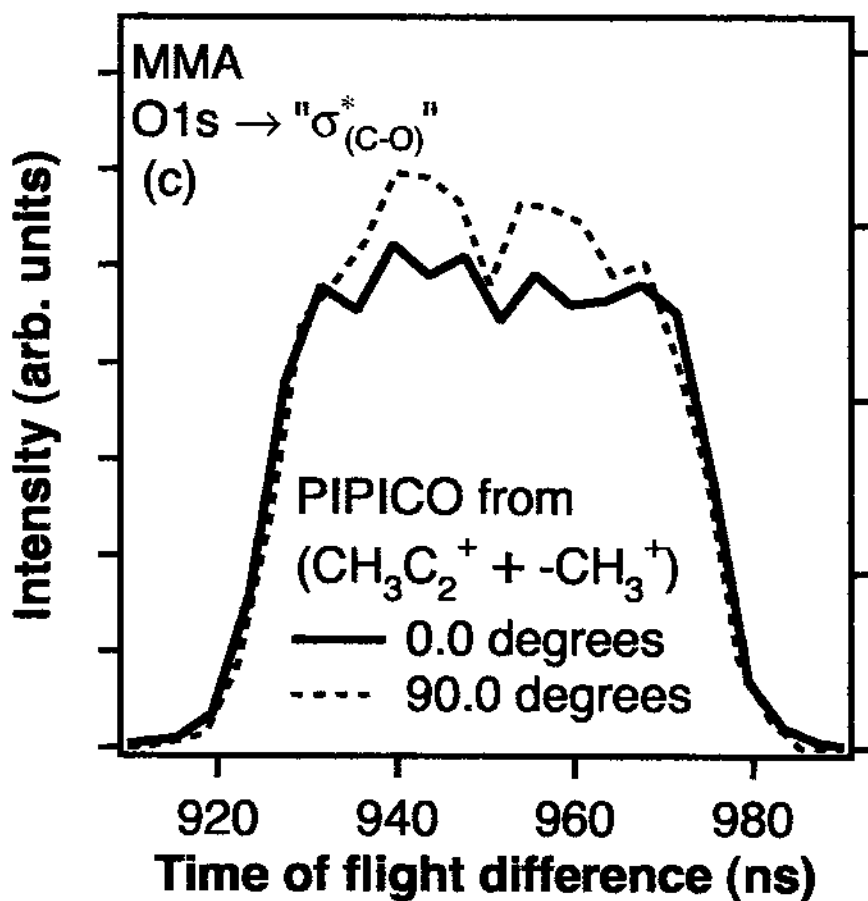
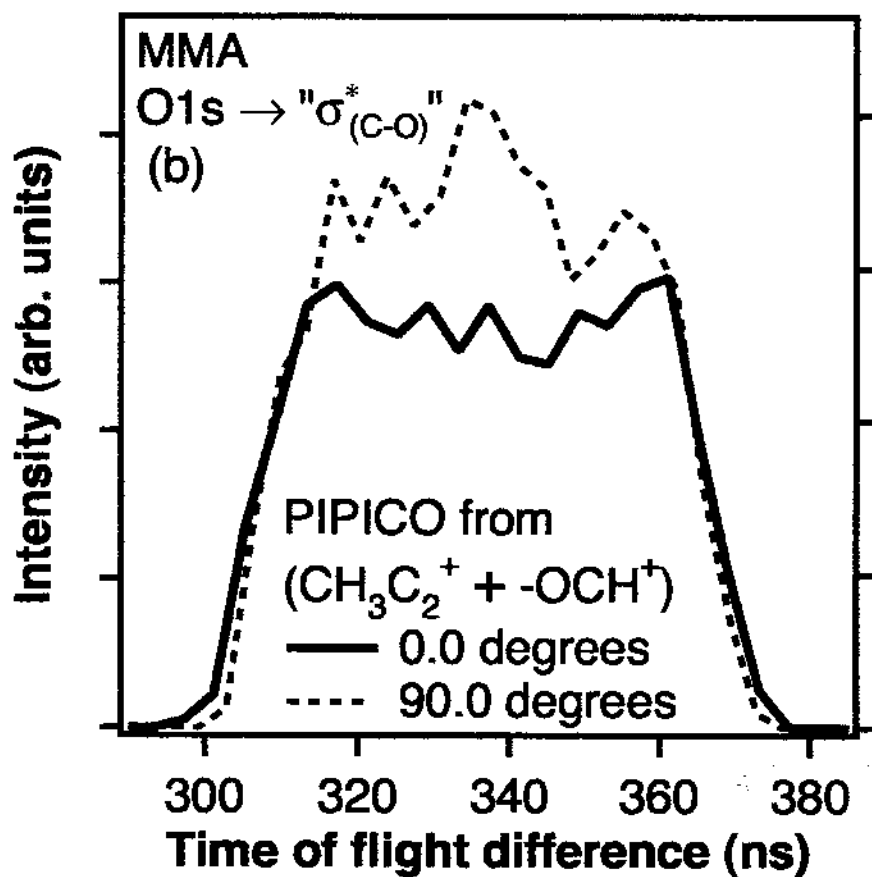


Fig. 10bc

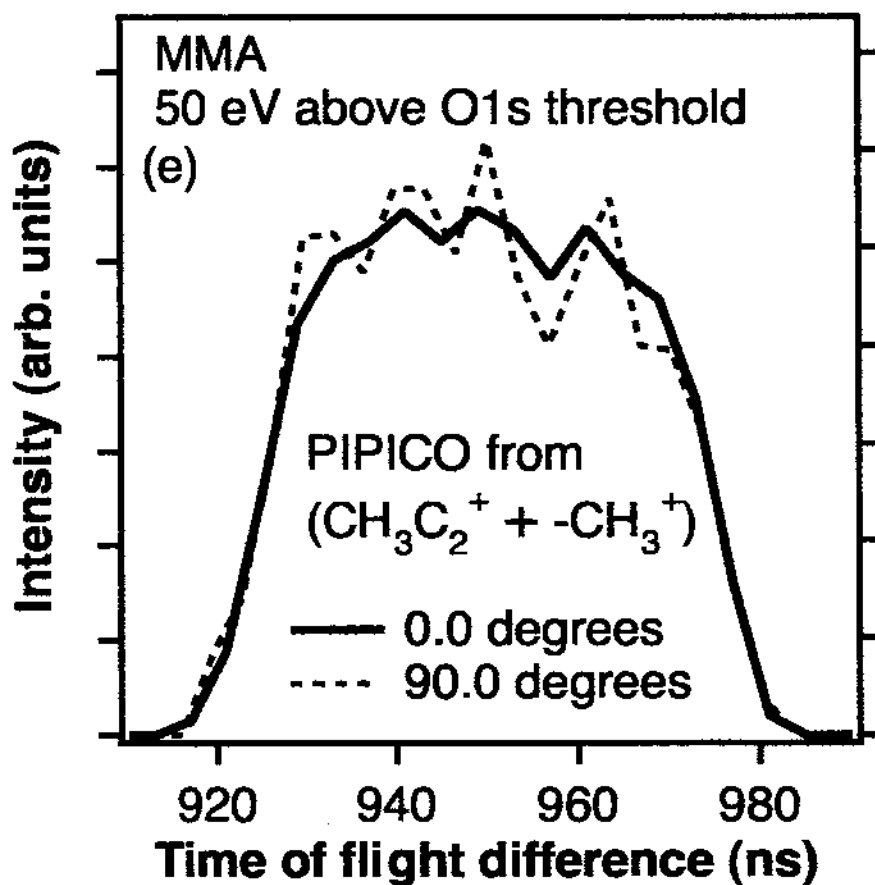
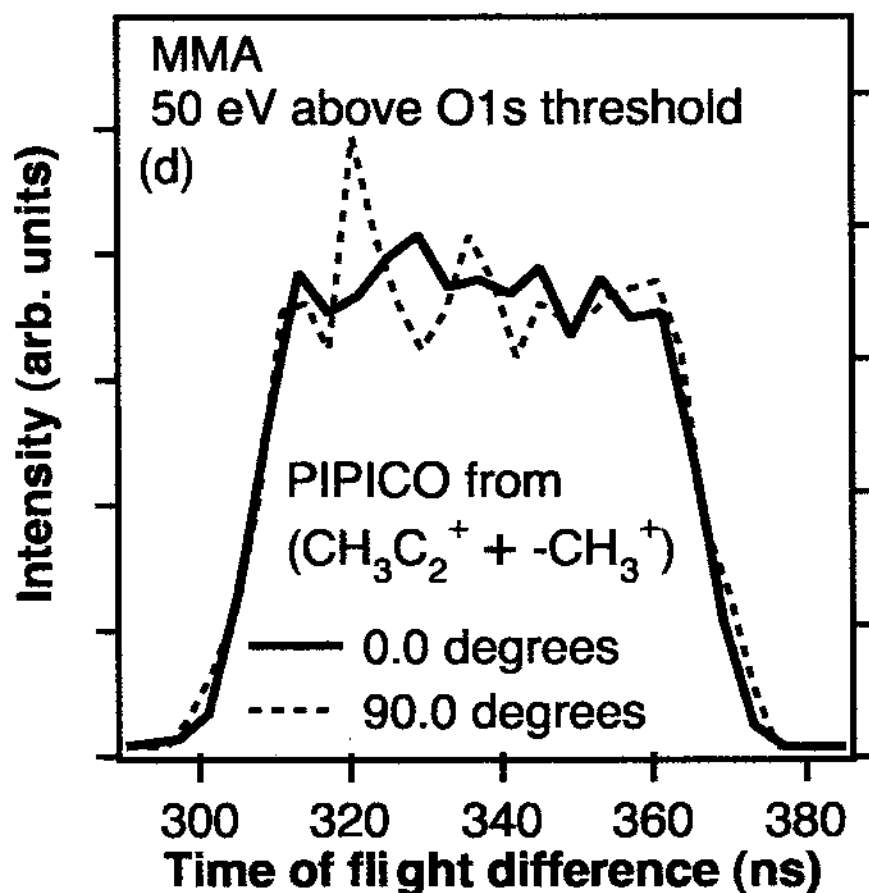


Fig.10de

Development of a four-element conical electron lens dedicated to high resolution Auger electron-ion(s) coincidence experiments

K. Le Guen^{a)} and D. Céolin

LURE, Batiment 209d, Université Paris-Sud, 91898 Orsay Cédex and Laboratoire Francis Perrin CNRS-URA, 2453 Service des Photons, Atomes et Molécules, DSM/DRECAM/SPAM, CEA Saclay, Batiment 522, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

R. Guillemin

Department of Chemistry, University of Nevada, Las Vegas, Nevada 89154-4003

C. Miron and N. Leclercq

LURE, Batiment 209d, Université Paris-Sud, 91898 Orsay Cédex and Laboratoire Francis Perrin CNRS-URA, 2453 Service des Photons, Atomes et Molécules, DSM/DRECAM/SPAM, CEA Saclay, Batiment 522, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

M. Bougeard

Laboratoire Francis Perrin CNRS-URA, 2453 Service des Photons, Atomes et Molécules, DSM/DRECAM/SPAM, CEA Saclay, Batiment 522, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

M. Simon and P. Morin

LURE, Batiment 209d, Université Paris-Sud, 91898 Orsay Cédex and Laboratoire Francis Perrin CNRS-URA, 2453 Service des Photons, Atomes et Molécules, DSM/DRECAM/SPAM, CEA Saclay, Batiment 522, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

A. Mocellin

Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, LNL Box 6292, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brazil

F. Burnmeister

Department of Physics, Uppsala University, Sweden

A. Naves de Brito

Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, LNL Box 6292, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brazil

S. L. Sorensen

Department of Synchrotron Radiation Research, University of Lund, Sweden

(Received 9 May 2002; accepted 8 August 2002)

A four-element conical electron lens has been developed in view of its integration to a double toroidal electron energy analyzer (DTA) dedicated to Auger electron-ion coincidence measurements. The lens design, using electron trajectory numerical simulations, was entirely guided by the perspective of analyzing energetic electrons with high resolution in the multicoincidence regime. The design, construction, and experimental characterization stages of this electron optics system are described in this article. Emphasis is put on the importance of *third* generation synchrotron radiation sources when performing such multicoincidence experiments. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1511799]

I. INTRODUCTION

During the last decade the emergence of *third* generation synchrotron radiation sources and related beam-lines technologies, as well as the concomitant development of high performance electron energy analyzers, have offered the possibility of carrying out experiments where the total bandwidth (excitation and analysis) is narrower than the natural lifetime broadening of the core-hole, giving rise to the so-called sublifetime or Auger-Raman regime. In this context, high-resolution resonant Auger spectroscopy, which initially provided information about the electronic structure of molecules, has gone through a real renewal in highlighting new

physical phenomena usually hidden by the core-hole lifetime broadening. Interference effects between coherent processes occurring on the same short time scales (excitation, electronic relaxation, nuclear motion, and dissociation) were evidenced.¹ Several review articles, dealing with detailed studies of resonant Auger spectra of molecules recorded in the Auger-Raman experimental conditions, emphasize processes such as lifetime vibrational interference, vibrational collapse, or Auger Doppler effects.^{2,3}

In addition to high resolution Auger spectroscopy, the multicoincidence technique is a powerful investigation probe of the molecular dynamics, providing a picture of the evolution of the system on a longer time scale. By correlating the ionic products of the fragmentation pathway to the final state of the system via the detection of coincidences between an

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: Karine.LeGuen@lure.u-psud.fr

analyzed Auger electron and one (*double* coincidence) or two (*triple* coincidence) fragment ions, this technique allows not only the determination of the dissociation limits, but also the reconstruction of the dynamics of the involved fragmentation mechanisms. For instance, the significant role of the nuclear motion taking place within the lifetime of the core-hole and the molecular geometry deformation of the core-excited states were shown to induce specific fragmentation channels.^{4,5} The existence of the intermediate core-excited states allows the exploration of potential surfaces which are unreachable by direct valence ionization, defining a new Franck-Condon region shifted towards different internuclear distances than that of the molecule in its ground state.

From the experimental point of view, combining a high-resolution electron analyzer, typically a hemispherical electron energy analyzer, with a conventional ion time-of-flight mass spectrometer in order to perform high resolution-energy selected Auger electron photoion coincidence in an ion pulsed-extraction mode, would represent the ideal setup. However, the transmission of such an electron analyzer is too low as compared to the huge number of ions created in the interaction region, to obtain satisfactory coincidence rate without domination of fortuitous events. Thus, high resolution Auger electron analysis in the Auger electron-ion coincidence regime does not have the same meaning as in conventional Auger electron spectroscopy. Achieving the so-called vibrational resolution for small molecules in the Auger electron-ion(s) coincidence mode (typically 150 meV, i.e., about 1200 cm⁻¹) still remains an instrumental challenge. Such a resolution for the analysis of the Auger electron kinetic energy would allow the direct determination of the fragmentation pathway of the molecular parent-ion induced by a given vibrational excitation.

In this article, we present the design, construction, and operation (on *second* and *third* synchrotron radiation sources) of a four-element conical electron lens developed for the purpose of analyzing energetic Auger electrons with high resolution in Auger electron-ion(s) coincidence experiments. Emphasis is put on the importance of *third* generation sources when performing such multicoincidence measurements.

II. EXPERIMENTAL SETUP

A. Double toroidal analyzer (DTA)

A high transmission DTA has been developed in our group, as described in detail in Ref. 6. Combined with a conventional ion time-of-flight (TOF) mass spectrometer, the DTA is a powerful tool to perform analyzed Auger electron-ion(s) coincidence experiments using an ion pulsed extraction, thanks to its high luminosity. The original geometry of the DTA and the use of a position-sensitive detector (PSD) allow simultaneous multienergy and multiangle measurements.

Figure 1 presents a three-dimensional view of the experimental setup, with its cylindrical symmetry axis in the vertical direction, before modification of the lens. The interaction region where Auger electrons and ions are created is defined by the crossing of the soft x-ray photon beam with the efflu-

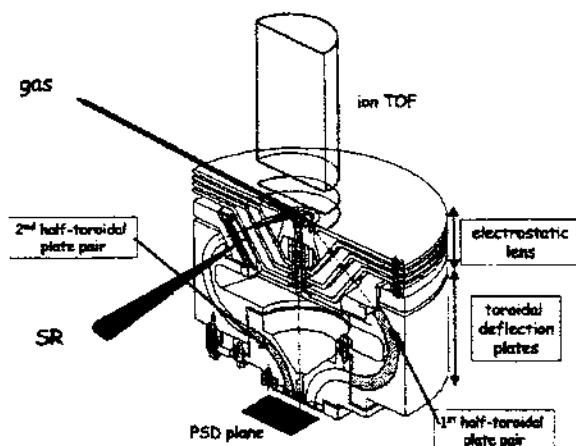


FIG. 1. Three-dimensional view of the experimental setup before modification of the lens: interaction region, electron DTA and ion extraction grids, and TOF spectrometer. This lens first version is based on large spaced thin electrodes.

sive gas jet introducing the target sample in the experimental chamber. The electrons are retarded and focused on the entrance slit of the analyzer by an electrostatic conical lens imposing a retarding voltage given by the choice of the pass energy E_p of the DTA. They are then dispersed in energy between two toroidal deflecting plates and refocused in a plane perpendicular to the analyzer axis and analyzed on a PSD. The performances of the DTA can be summarized as follows:

- (i) large acceptance angle: 5% of 4π ;
- (ii) parallel detection over 12% of the pass energy E_p ; and
- (iii) resolving power dE/E equal to 1% of the pass energy.

The conical symmetry of the lens only allows the detection of electrons emitted from the source volume around the angle of 54.7° with respect to the cylindrical symmetry axis of the analyzer. It focuses the electrons on the analyzer entrance slit onto a ring, where the angular azimuthal distribution is preserved. The differential photoionization cross section, assuming linearly polarized light, is given by the Cooper-Zare equation

$$\frac{d\sigma(h\nu, \theta)}{d\Omega} = \frac{\sigma(h\nu)}{4\pi} \{1 + \beta(h\nu)P_2(\cos \theta)\}, \quad (1)$$

where $\sigma(h\nu)$ is the total photoionization cross section, θ is the angle between the incident photon-electric field direction and the direction of the emitted photoelectrons, β is the anisotropy parameter, and P_2 is the second order Legendre polynomial. The so-called magic angle $\theta_m = 54.7^\circ$ renders the differential cross section angularly independent, when the analyzer axis and the polarization direction of the incident photon beam (nearly linearly polarized light) are superimposed. As a result, the measured signal is directly proportional to the cross section of the considered process. Taking advantage of this geometry, the DTA combined with two ion

detectors, respectively, placed at 0° and 90° relative to the polarization axis of the incident radiation, was recently used to measure angular distributions of Auger electrons emitted from fixed-in-space CO molecules.^{7,8}

Whereas a spherical analyzer ensures a linear energy dispersion, the toroidal geometry induces a slightly nonlinear law which has to be calibrated as a function $E=f(r)$, where E is the energy of the electron at the analyzer exit and r the radial position on the PSD. The initial electron energy is then given by

$$E_{\text{initial}} = V + f(r),$$

where V is the applied reference retarding potential. The "étendue" and energy resolution of the DTA are both imposed by the choice of the pass energy E_p . The latter corresponds to the nominal kinetic energy the electrons need to follow a perfectly centered trajectory between the two double toroidal deflecting plates (nominal path). Two correction guard rings, inner and outer with respect to the DTA rotation axis, are installed just behind the analyzer entrance slit in order to eventually slightly adjust the trajectory curvature angle of the electrons entering the analyzer. Possible focusing imperfections are due to distortion of the potential distribution in regions where apertures are present, the so-called *fringing field* or *end effects*. The voltages applied on these two rings are usually symmetric with respect to the reference retarding potential. The second toroidal stage drives the energy-dispersed particles to the two-dimensional PSD system where the radial coordinate corresponds to their energy, while preserving the angular information.

The PSD consists of three 40-mm-diam active area microchannel plates (MCPs) and a two-dimensional resistive anode (Quantar Technology Inc.) and allows multichannel detection of energy- and angle-resolved events. The front side of the first MCP is biased to the reference retarding potential to improve the resolution. At the output of the MCP cascade, the electrons are accelerated to a resistive anode, which uses the charge division analysis method in which the centroid position of the output cloud is detected, avoiding alteration of the spatial resolution by charge spreading. The charge cloud is divided linearly depending on the relative (x,y) electron impact position to the four corners of the anode. The four signals are then amplified using charge preamplifiers outside the vacuum experimental chamber, which are connected to the data acquisition system. The (x,y) coordinates are computed and converted into (r,θ) . In order to preserve a good electron resolution, the ion extraction field (~ 1 kV/cm) is applied only after electron detection, pushing the ions towards the TOF spectrometer. The coincidence acquisition system is based on a multihit time-to-digital converter system using the MCP electron signal as a start and the detection of an ion as a stop. Every valid event is computed as (x,y) electron impact position and stored together with the ion TOF information. The commercial IGOR PRO software (Wavemetrics) is used for hosting the data acquisition software and analysis.

B. Limitations

Despite its actual performances, the electron lens/DTA ensemble was not efficient enough to analyze energetic electrons (hundreds of electron volts, typically Auger electrons) with a sufficiently high resolution. Working with a spatially extended source volume, which is dominated on the Super ACO SA 22 beamline by the size of the photon beam (about 1 mm), a strong deceleration of the electrons did not allow proper focusing of the electron trajectories: a strong focusing of the trajectories on the analyzer entrance slit resulted in a large divergence angle of the electron beam entering the DTA. Under these conditions, numerous electrons were lost on the deflecting plates, decreasing the transmission of the lens/DTA combination. It appeared that this severe limitation was partly due to the geometry of the electrostatic conical lens itself (Fig. 1). Indeed, the use of very thin electrodes (2 mm), separated by large spacing (up to 30 mm), induces not only mechanical misalignment risks when assembling the different electrodes, but also strong field penetrations between electrodes, disturbing electron trajectories. In order to better define and control the fields in the lens, it appeared more efficient to reduce the space between two consecutive electrodes (interelectrode gap) as much as possible, by using several thick electrodes or a sequence of closed spaced thin electrodes.

III. ELECTROSTATIC CONICAL LENS DESIGN

Decelerating electrons before their entrance in the energy analyzer is a crucial point. The final energy resolution ΔE is proportional to the pass energy E_p , the energy at which the analyzer is operated,

$$\Delta E = c E_p, \quad (2)$$

where c is a constant fixed by the choice of the entrance slit geometry and the dimensions of the analyzer (for the DTA, $c \approx 0.01$). Consequently, operating the analyzer at low pass energy makes high resolution more easily reachable, as long as usual perturbations (space charge effects, nonuniformity of surface potentials or magnetic fields) remain negligible. For energetic electrons, this means an adequate lens system to retard the electron beam. Two basic modes of operation of electron spectrometer exist. In the "constant acceleration-deceleration mode," mode I, the electrons enter the analyzer with their characteristic energy (or an energy decreased by a constant deceleration) while the pass energy E_p is swept through the spectrum. In the "constant pass energy mode", mode II, the electrons are decelerated by a variable amount to adapt their energy to the fixed pass energy E_p . Mode I is interesting for a constant transmission of the analyzer, while mode II is preferred for measurements at high energy resolution. As described in Sec. II, the DTA analysis principle is based on mode II.

A. Analogy between photon and electron lens systems

By analogy with the refraction indices n_o and n_i in photon optics system, one can characterize two regions by their voltages V_o and V_i (o for object and i for image). When a

light ray, incident on a surface at an angle α_o to the normal, crosses the frontier separating these two regions, its direction is changed to α_i following the Snell-Descartes law

$$n_o \sin \alpha_o = n_i \sin \alpha_i. \quad (3)$$

Similarly, a particle of mass m and velocity v_o in the *object* region where the V_o voltage is applied, will vary in the *image* region, voltage V_i , as

$$\frac{1}{2}mv_o^2 + eV_o = \frac{1}{2}mv_i^2 + eV_i, \quad (4)$$

where e is the particle charge. As the photon-electric field is perpendicular to the separation plane of the two regions, the momentum component parallel to this direction remains constant when the particle passes from one region to the other

$$mv_o \sin \alpha_o = mv_i \sin \alpha_i. \quad (5)$$

Combining Eqs. (4) and (5) provides the equivalent Snell-Descartes law for the case of charged particles,

$$\sqrt{V_o} \sin \alpha_o = \sqrt{V_i} \sin \alpha_i, \quad (6)$$

with $\sqrt{V}$ playing the role of the indice of refraction n .

The imaging properties of charged particle optics can be defined using the focal and principal point locations in the same way as for photon lenses. One can then define the linear M_L and angular M_A magnification factors by introducing the distances between the particle and the lens axis in the *object* and *image* regions, respectively. From simple trigonometric considerations, one deduces the Liouville theorem, also known as the Lagrange-Helmholtz law, given by

$$M_A M_L = \sqrt{\frac{V_o}{V_i}} = \sqrt{\frac{E_o}{E_i}}. \quad (7)$$

The parameters E_o , V_o and E_i , V_i represent the particle energy and voltage applied to the object and image regions, respectively. This latter relation describes the invariance of the beam emittance along the propagation of the beam from one region to the other:

$$l_o \alpha_o \sqrt{E_o} = l_i \alpha_i \sqrt{E_i}. \quad (8)$$

The Liouville theorem is a key which relates the electron deceleration E_o/E_i to the typical size of the electron beam. Since the energy resolution depends on the electron deceleration and the magnification factors govern the transmission efficiency, the Liouville theorem imposes a strict compromise between resolution and transmission when designing an electron lens system dedicated to high-resolution analysis of energetic electrons.

However, the analogy between photon and electron lens systems has its own limitations. First of all, it is rather difficult to precisely define an exact border between two regions where two different voltages are applied. The potential change from one to the other is smooth: the equipotential lines in the interelectrode gap region are curved and symmetric with respect to a flat central one. Then, in contrast with light rays, which remain linear whatever the number of direction changes, electron trajectories are curved within the interelectrode gap region and rather linear close to the lens axis. Finally, concerning the imaging properties of the elec-

tron lens, if defining focal points is possible, it is complicated to determine focal lengths because no reference physical point exists.

Cylindrical electron lenses have been studied in detail in the literature.^{9,10} For instance, figures of merit show how the electrode voltage ratios are related to the electrode thickness ratios or how the magnification factors are correlated to the voltage ratios. Rather few studies mention experimental setups using a conical electron lens system. In 1981, Engelhardt *et al.* reported the design and construction of the first toroidal prism analyzer with a special conical lens, transporting the energy-dispersed electrons from the analyzer exit slit to a position-sensitive detector.¹¹ A similar setup, combining an input cylindrical three-element zoom lens and an output conical lens, was later presented by Leckey and Riley.¹² In both of these cases, the use of a conical lens system was motivated by the fact that it allows decreasing the size of the detector, especially the size of the MCPs. The first double toroidal analyzer developed by Hellings *et al.* uses the second toroidal stage to drive the energy-dispersed electrons on the PSD.^{13,14} Moreover, the direct transposition of cylindrical electron lens properties to conical systems is not straightforward: the electron distance to the lens axis increases linearly as the electron travels through the conical lens. However it may represent a starting point for rough simulations. This difference with the cylindrical geometry, in which the electron distance to the axis remains constant all along the trajectory, is the main difficulty encountered.

B. Numerical simulations of electrons trajectories

1. SIMION3D

The commercial SIMION3D software (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory) allows the calculation of charged particles trajectories in electrostatic and/or magnetic field regions.¹⁵ In a discrete space (an array) each point is characterized by both a type, electrode or nonelectrode, and a voltage V . The Laplace equation $\Delta V = 0$ is solved for all electrode points using the finite differences method, while nonelectrode points serve as boundary conditions. In a two-dimensional discrete space where h represents the distance between two successive points, let us consider a point with (x, y) coordinates and $V(x, y)$ voltage. The voltages of its four closest neighbors $V(x-h, y)$, $V(x+h, y)$, $V(x, y-h)$, and $V(x, y+h)$ can be expressed as a function of $V(x, y)$ using a Taylor expansion about h . Limited to the second order, we have

$$\begin{aligned} &V(x-h, y) + V(x+h, y) + V(x, y-h) \\ &+ V(x, y+h) - 4V(x, y) \\ &= 2h^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

As the second term of this equation is equal to zero, the voltage V at any point in space is estimated using the voltages of its four closest neighbors by

$$V(x,y) = \frac{V(x-h,y) + V(x+h,y) + V(x,y-h) + V(x,y+h)}{4} \quad (10)$$

In order to apply this method, one has to set the voltage of all the border points: it is usual to give to the nonelectrode points a zero voltage in a first iteration. Then, when scanning all of the array points, these voltages are systematically replaced by the average of the four closest neighbors voltages. The (x,y) array has to be entirely scanned several times until the difference between two consecutive cycles is negligible, i.e., until the convergence criterion is verified. This method is called a relaxation method. The spatial resolution of the trajectory can be significantly improved if $h \rightarrow 0$, i.e., when the discrete space tends toward a continuous space.

2. Constraints

Design of electrodes It was not possible to model the DTA in the built-in Simion design tool because of its sophisticated geometry. Indeed, the shape of the deflecting plates is only quasitoroidal, ensuring a circular main path for the axial particles and optimal focusing properties with minimal aberrations. During the conception stage of the DTA, the noncircular shape of these adapted deflection plates was numerically generated by using the series expansion of the toroidal electrostatic potential suggested by Hellings *et al.*,¹⁴ up to the 10th order. This noncircular shape was described using Simion points files (geometry files) with a precision equal to 100 μm . The first design consideration of the new electrostatic conical lens is the spatial constraints. One has to fulfill the space delimited by the exact position of the source (considered here as a point source) and the entrance slit of the analyzer, along the direction of the detection angle (54.7°). The lens electrode description exploiting simple trigonometric equations was also possible using Simion geometry files.

The second and essential constraint for the lens design is directly related to the Liouville theorem. Analyzing energetic electrons at high resolution imposes a strong deceleration to the DTA pass energy E_p . As a consequence, a compromise has to be found between resolution and transmission. In that context, the simulations take into account a high deceleration factor (equal to 20). Electrons with 100 eV initial kinetic energy were decelerated down to $E_p = 5$ eV. If the linear magnification M_L in Eq. (7) is smaller than 1, the high angular magnification M_A makes the aperture angle of the electron beam entering the deflecting toroidal plates larger than the acceptance angle of the collimator electrodes ($\pm 3^\circ$). Many electrons will then hit the electrodes. On the contrary, if $M_L \geq 1$, the electron beam divergence angle on the entrance slit of the analyzer will be reduced, improving the luminosity of the lens/DTA ensemble. Thus, taking into consideration the first aim of this instrumental development, we prefer a lens geometry characterized by a strong linear factor: the transverse aperture of the DTA entrance slit is chosen equal to 1 mm. The electrons hitting the entrance slit will not penetrate the DTA, but any electron entering the analyzer is assumed to reach the PSD. In addition, in gas phase experi-

ments using synchrotron radiation as an excitation source, the source volume is defined by the overlap between the incident photon beam and the effusive gas jet, the so-called interaction region. When running the spectrometer on the high-resolution low-flux SA 22 beam line of the second generation synchrotron radiation source SuperACO (Orsay, France), the source volume size is largely dominated by the photon beam diameter (~ 1 mm). Thus, on third generation synchrotron radiation sources, characterized by microfocused photon beams (typical size ~ 50 μm), the source volume size will be significantly reduced in the plane perpendicular to the photon beam, contributing in our case to enhance the linear magnification M_L and consequently the transmission. Moreover, the further replacement of the effusive gas jet by a supersonic jet (under construction) would allow reduction of the source volume size in the direction of the propagating photon beam.

The choice of the number of independent adjustable voltages was also completely guided by the latter motivation: a three-element lens allows a constant distance between object and image, but the linear magnification is not adjustable and the electron beam divergence angle at the exit of the lens is rather large. The insertion of a fourth element gives the possibility of reducing this angle.¹⁶ In conclusion, the most suited electrostatic lens fulfilling our criteria was a four-element (meaning four independently adjustable voltages) electrostatic conical lens. It is interesting to point out that our present problematic strongly departs from that of the velocity imaging technique.^{17,18} Here the conical lens ensures the deceleration and the focusing of the energetic electron beam on the DTA entrance slit, but the necessity of a reduced spot size is crucial for the PSD detector itself. Indeed, it appears that our transmission requirement is incompatible with a reduced spot size on the DTA entrance slit.

Description of the source volume. The electrons are characterized by both energy and angular distributions, around a nominal value. For instance, for the largest deceleration factor and with a 5 eV pass energy, the electrons are emitted from a point randomly chosen in a 1 mm $\times$ 1 mm square, with an emission angle randomly distributed in the $54.7^\circ \pm 3^\circ$ range and with an initial kinetic energy randomly distributed in the 100 eV $\pm$ 300 meV range.

3. Results of the numerical simulations

Final geometry. The final lens geometry, illustrated in Fig. 2, consists of a collimator ($\pm 3^\circ$ with respect to 54.7°) made of two grounded thin electrodes (2 and 3 mm) separated by a 2 mm gap, and four independent electrodes with voltages (V_1 , V_2 , V_3 , and V_4), placed 2 mm from the collimator and 0.5 mm from the analyzer entrance slit. The thickness (electrode size along the electron path) of this series of electrodes is 8 mm (V_1), 75 mm (V_2), 9 mm (V_3), and 5.4 mm (V_4), respectively. The interelectrode gap of this sequence is 1 mm, except for the first and the second (2 mm). The diameter (distance between the inner and outer parts of the considered electrode) is 6 mm for V_1 and V_2 electrodes, and 4 mm for V_3 and V_4 electrodes. It is possible to apply a slight transverse electric field between the inner and outer parts of the V_1 and V_3 electrodes, in order to adjust

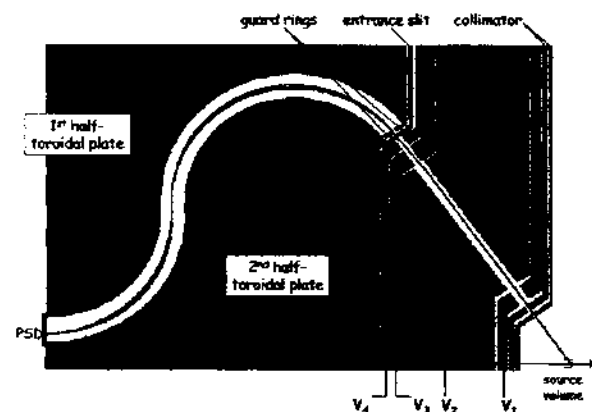


FIG. 2. Two-dimensional view of the new lens/DTA ensemble: the adjustable voltages correspond to electrodes V_1 , V_2 , V_3 , and V_4 . Typical electron trajectories are shown for a deceleration factor equal to 20 ($\epsilon_{\text{Auger}} = 100$ eV, $E_p = 5$ eV) and a source volume of size $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$.

the electron beam axis. The numerical simulations of electron trajectories for the new lens/DTA ensemble provide a series of voltages $\{V_1, V_2, V_3, V_4\}$ abacus for given analyzer pass energy and electron initial kinetic energy. These values have been chosen to optimize both resolution and transmission. As an illustration, for a deceleration factor equal to 20 ($\epsilon_{\text{Auger}} = 100$ eV, $E_p = 5$ eV), the typical applied voltages are $\{-46, -48, +56, \text{ and } -93 \text{ V}\}$.

Key result: Influence of the source volume size. As stated above, in our setup the source volume is defined by the overlap between the photon beam and the effusive gas beam formed by expansion through a monicapillary of $200 \mu\text{m}$ (inner diameter). Therefore, on a second generation synchrotron radiation source, the size of the source volume is usually dominated by the photon beam diameter. The influence of the source volume size on the ultimate resolution can be estimated by means of numerical simulations of electron trajectories through the lens/DTA ensemble. In order to illustrate this source volume effect, in Fig. 3 we show detailed views of the focusing detector (right column) and source volume (left column) regions. The initial conditions are set as follows: electrons of 100 eV initial kinetic energy, emitted at the constant magic angle 54.7° from the four corners of a $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ square (bottom) representing the spatial expansion of the source volume, are decelerated to the 5 eV DTA pass energy and focused on the analyzer entrance slit by the conical electrostatic lens. The width of the electron beam on the detector is about 0.08 mm , which would correspond to 4 meV if the DTA energy dispersion law were perfectly linear. Expanding the source volume size up to $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ (top), the achieved resolution rises to about 95 meV. Figure 4 presents the evolution of the PSD image spot size for different source volume sizes, namely energy (meV) and spatial (mm) resolution values. From these simple considerations, one can conclude that, at constant transmission, the resolution gain is mainly limited by the essential experimental parameter, which is the source volume size. The emergence of third generation synchrotron sources, providing microfocused photon beams, opens up the possibility of

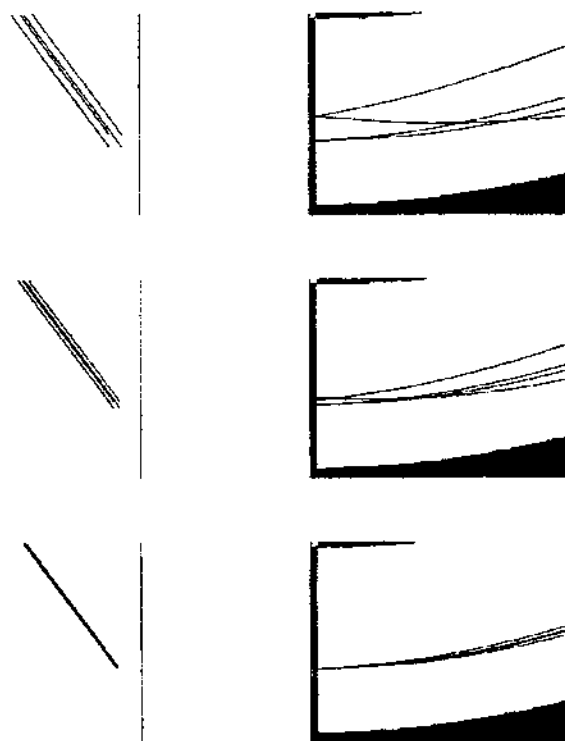


FIG. 3. Comparison, for a deceleration factor equal to 20 ($\epsilon_{\text{Auger}} = 100$ eV, $E_p = 5$ eV), of the PSD spot size (right column) in function of the source volume size (left column): $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ (top), $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ (middle), and $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ (bottom). For comparison, the source volume and the PSD are shown on the same scale. The corresponding spot sizes are given in Fig. 4.

pushing down this limitation, along with an increase of the transmission.

IV. MECHANICAL DETAILS AND CONSTRUCTION

The compact arrangement of the different electrodes is a key mechanical point. After the electrode manufacture, all of the inner and outer electrodes were assembled forming inner and outer cones which were manufactured again in order to reach a perfect alignment accuracy. The ensemble is then attached in front of the analyzer entrance slit. Moreover, the whole lens system can be easily removed, for instance to change the entrance slit aperture. A commercial power supply card (National Instrument), coupled to an eight-channel voltage amplifier, allows voltages applied on these electrodes to vary as a function of the reference retarding voltage. The inner and outer parts of the V_2 electrode are mechanically connected together and no transverse electric field component can be applied there. The inner and outer parts of the three other lens electrodes are independent of each other, allowing a slight transverse field. The mounting of the inner double toroidal deflecting plates with respect to the outer ones is done by means of three supporting spacers (angular thickness of 5°), disposed at 120° azimuthal intervals in the meridian plane around the symmetry axis. The voltage applied on these spacers is the reference retarding potential applied to the analyzer entrance slit; they are also used as a

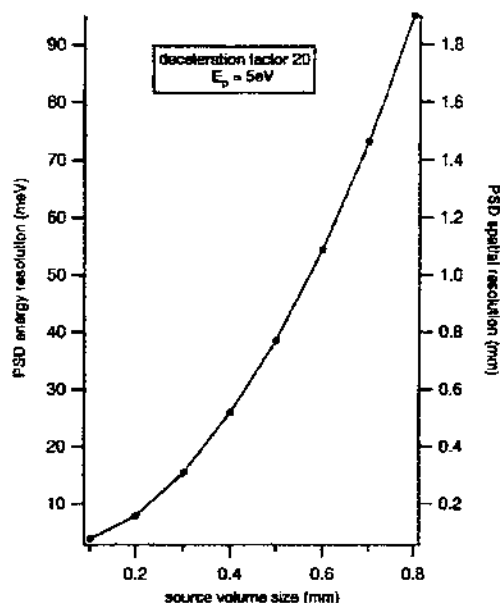


FIG. 4. Key result of the electron trajectory numerical simulations: evolution of the energy (meV) and spatial (mm) resolution as a function of the source volume size. The initial electron energy $\epsilon_{\text{e,acc}} = 100$ eV is adapted to the DTA pass energy $E_p = 5$ eV. The corresponding simulations are presented in Fig. 3.

connection feedthrough from the inside to the outside part of the analyzer. As a mechanical constraint, each of these spacers crosses the three last lens elements on the entire length for V_3 and V_4 and only partially for V_2 . In order to limit the fringing field effects introduced by these large apertures, small aperture screens are mounted on the edge of each sector of these electrodes to avoid potential distortions (see Fig. 5). The detector angular resolution may be improved by the use of this shielding system.

V. CHARACTERIZATION EXPERIMENTAL TESTS

The experimental setup has been developed at LURE and the experimental tests were carried out both on the SA

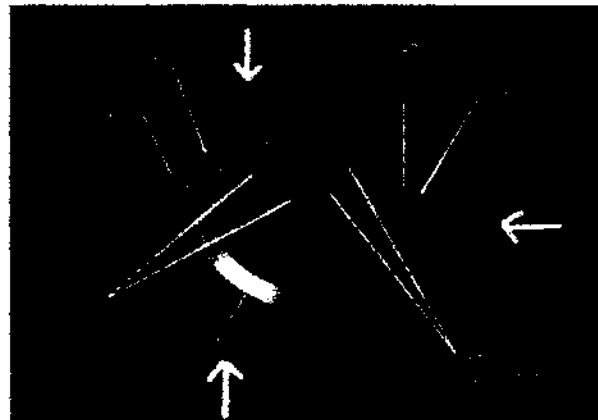


FIG. 5. Sectorization of three elements of the lens (pointed by the arrows): complete for V_3 and V_4 , only partial for V_2 . The letter *e* means external element. The circular path between external and internal collimators is the lens entrance.

22 (second generation synchrotron radiation source, France) and I 411 (third generation synchrotron radiation source, Sweden) beamlines. The SA 22 beamline provides photons in the 100–900 eV energy range with a resolving power up to 5000. The monochromator is a 12 m grazing incidence monochromator, combining four interchangeable plane gratings and a spherical refocusing mirror.¹⁹ The source of the I 411 beamline is the Finnem hybrid undulator ensuring a high photon flux (10^{11} – 10^{13} photons/s/100 mA/0.1% BW) for a photon energy ranging from 50 to 1500 eV.²⁰ Some results presented in the following sections are selected from our studies of relaxation dynamics of core-excited molecules and will be presented in detail in a forthcoming article.

A. Transmission

In the Auger electron-ion(s) coincidence regime, the number of detected electrons with respect to the number of detected ions is the key point. A low electron detection efficiency as compared to the ion production leads to a high rate of fortuitous events, i.e., the accidental correlation of an electron and an ion issued from two different physical events. More than 1000 ions may be created per detected electron: most of these remain in the ionization region, especially those with low kinetic energies. When the ion extraction field is applied, the probability of correlating the electron and the ions arising from the same ionization event (true coincidence) could be very low. If the total number of ionization events is labeled N_T , the total number $N_{\text{coinc.}}$ of detected double coincidences is given by the relation

$$N_{\text{coinc.}} = N_T f_e f_i + \alpha N_T^2 \quad (11)$$

where f_e and f_i represent the electron and ion detection efficiency, respectively. In this equation, the number of fortuitous coincidences corresponds to the purely statistical N_T^2 term. N_T depends on experimental parameters such as photon flux, gas density,... while the proportionality factor is related to particle detection efficiencies. From Eq. (11) one deduces that it is crucial to improve both the electron and ion collection efficiencies and limit the total number N_T of ionization events when working in the coincidence regime.

As an example, we show some results obtained on the H_2S molecule after $\text{S } 2p_{3/2} \rightarrow 6a_1$ core excitation: these resonant Auger-ion coincidence measurements are the first. The DTA pass energy was set to 80 eV, allowing the simultaneous detection of all resonant Auger electrons emitted in the 140–152 eV kinetic energy range. So the deceleration factor was rather low (about 2). On the $\text{S } 2p_{3/2} \rightarrow 6a_1$ resonant core excitation, in the presence of 2×10^{-5} Torr of the H_2S target gas in the experimental chamber and an approximate 250 mA current in the Super ACO storage ring, about 50 Auger electrons/s were detected for 70 000 ions/s, leading to a counting rate of 20 double coincidences (true+fortuitous) per second. These rates are of course not constant during the full acquisition time, because of the photon flux decay related to the positron beam lifetime.

As a further illustration of the transmission of the DTA, we also successfully performed, analyzed Auger electron-ion triple coincidence (ES-AEPIPICO) measurements with EPICEA II, in order to study state-selected OCS^{2+} mo-

molecular ion fragmentation after $S2p$ core ionization. From the experimental point of view, this multicoincidence technique requires a very long acquisition time in order to obtain reliable triple coincidence statistics, especially when the selection of one particular fragmentation pathway is needed. Therefore, the DTA has been operated at high pass energy ($E_p = 160$ eV). At a background chamber pressure of 1×10^{-5} Torr of the OCS gas and a Super ACO ring current of approximately 445 mA, 60 Auger electrons/s were detected for 30 000 ions/s, leading to 20 double and six triple coincidences, respectively. In summary, we have been able to find good experimental conditions to record reliable coincidence data with the new lens/DTA system as no major alteration of the transmission is observed.

B. Resolution

1. Low deceleration factor

In the case of the H_2S molecule, it has already been reported using electron spectroscopy and *ab initio* calculations that the excitation of the $2p_{3/2}$ core electron to the antibonding $6a_1$ molecular orbital leads to the ultrafast ejection of a neutral H atom, followed by Auger decay of the core-excited fragment HS^* .^{21,22} High-resolution resonant Auger spectroscopy, exhibiting electron emission from both core-excited H_2S^* molecule and HS^* fragment, provides clear evidence of the electronic-nuclear motion interplay. Resonant Auger electron-ion coincidence measurements give the further possibility of correlating the final electronic states to the products HS^+ and S^+ of the fragmentation channel. As each the electron impact position on the PSD detector is stored with the corresponding ion TOF, this technique allows data analysis based on ion TOF filtering and so gives access to filtered resonant Auger spectra according to the selected ion afterwards. The DTA was operated at a pass energy of 80 eV in order to detect simultaneously all the resonant Auger electrons emitted in the 140–152 eV kinetic energy range. Figure 6 presents a comparison of the $S2p_{3/2} \rightarrow 6a_1$ resonant Auger spectra measured with the old conical lens and the new system described here. The electronic states resulting from resonant Auger decay of the HS^* core-excited fragment, namely the $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$, and $c^1\Pi$ states, which cannot be seen with the previous device, are now identified without any ambiguity with further help from high-resolution Auger electron spectroscopy. Selecting the final ionic fragment, we observed that the $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, and $b^1\Sigma^+$ final states lead predominantly to the resonant HS^+ production, while the resonant S^+ production mainly proceeds via the $A^3\Pi$ and $c^1\Pi$ final states. Our measurements confirm the ultrafast dissociation of the core-excited H_2S^* molecule and also suggest a three-step model to describe the resonant S^+ production. Moreover, the coincidence technique allows us to isolate the motion of the H atom for intermediate lengths of one of the S–H bonds, giving a unified view of the processes sequence between two separate time scales (short and long time scales).

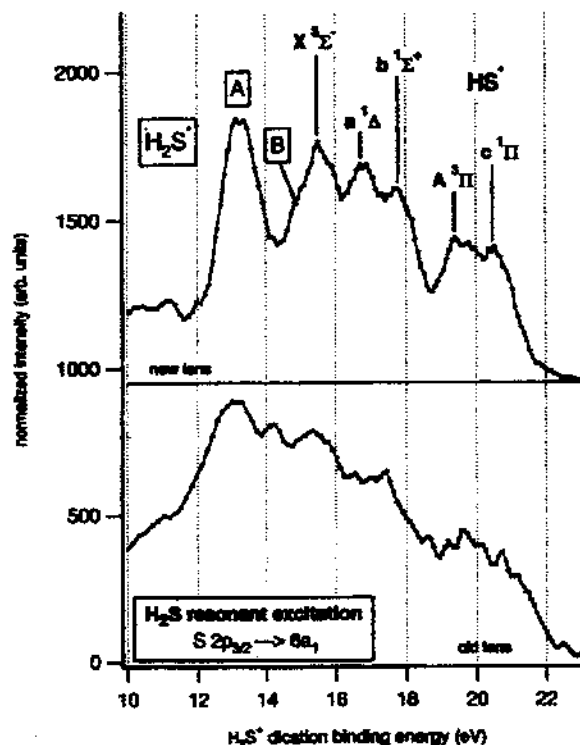


FIG. 6. Resonant Auger decay following $S2p_{3/2} \rightarrow 6a_1$ core excitation of the H_2S molecule: comparison of the spectra recorded in the Auger electron-ion coincidence mode, with the previous (bottom) and the new (top) electron lens systems. The resonant Auger lines attributed to the core-excited HS^* fragment are mentioned.

2. Source volume size and high deceleration factor

Transferring our experimental setup on the third generation synchrotron radiation source Max II in Lund (Sweden), before and after modification of the lens, we were able to achieve a significant gain in electron kinetic energy analysis resolution when combining both reduced source volume size and new electron optics system. This important experimental result confirms the conclusions of the electron trajectory simulations about both the choice of the lens design and the critical influence of the interaction region size.

Figure 7 presents normal Auger spectra of CO centered on the $B^2^1\Sigma$ state and recorded for four different experimental configurations: old or new electron lens on second or third generation synchrotron radiation source (2GSR or 3GSR, respectively). The DTA was operated at 80 eV of pass energy giving a deceleration factor higher than 3. As the beginning of the A state appears on the high kinetic energy side of the B state, the energy resolution gain results here in a clearer separation of these two states. Two main points can be made. First, working on a third generation synchrotron source, i.e., decreasing the photon beam diameter to less than 0.4 mm,²⁰ allows us to significantly reduce the electron background signal present on the low kinetic energy side of the spectrum. Second, combining a third generation source with the new electron lens system definitely ensures the best experimental configuration to achieve energy resolution gain: for a DTA pass energy set to 80 eV on 3GSR, the B state

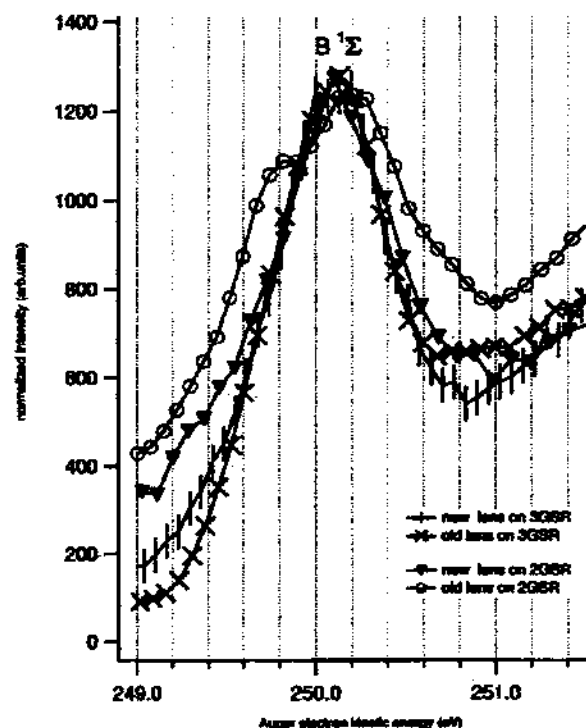


FIG. 7. Energy resolution achieved in CO normal Auger spectra ($h\nu = 305$ eV) when operating the DTA at 80 eV of pass energy for four different experimental configurations: old or new lens system on second or third generation synchrotron radiation source (2GSR or 3GSR, respectively).

width is now close to 480 meV, while it was 620 meV with the old lens system.

Moreover, the ability of the DTA to reach higher resolution as the pass energy is decreasing is clearly confirmed using the microfocused photon beam provided by the third generation synchrotron radiation center Max II. Analyzing the electrons from the B state of CO^{2+} dication and setting the DTA pass energy successively to 80, 40, and 20 eV, corresponding to deceleration factors of 3, 6, and 12, respectively, with the new lens system we are able to reach an electron energy resolution equal to 190 meV in the case of the lowest pass energy (see Table I).

C. Angular resolution

As stated above, the sectorization of two electrodes of the lens, necessary from a mechanical point of view in order to mount the inner toroidal plates, introduces three 5° wide

TABLE I. Illustration of the energy resolution gain achieved when lowering the DTA pass energy: comparison of the width of the $B\ 2^1\Sigma$ final state of CO^{2+} dication extracted from normal Auger spectra recorded with the old and the new electron lens systems, in the third generation synchrotron radiation center Max II, Sweden (I 411 beamline).

Pass energy E_p (eV)	Deceleration factor	Old lens	New lens
80	3	620	480
40	6	390	300
20	12	250	190

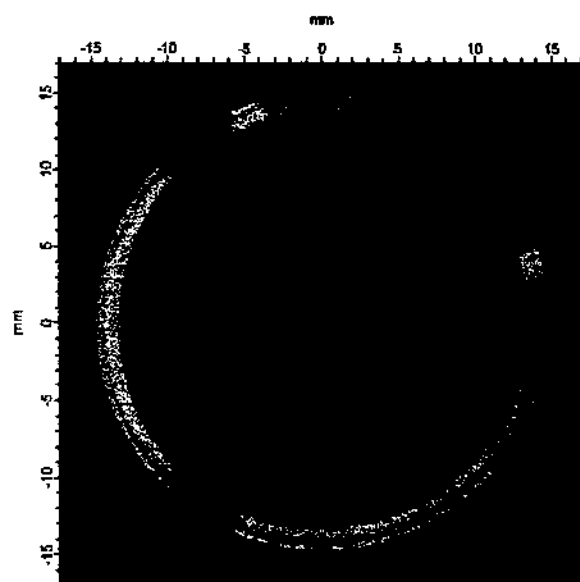


FIG. 8. PSD image exhibiting A and B states of CO^{2+} recorded for a 250 eV DTA pass energy. The presence of three holes separated by 120° indicates a DTA angular resolution lower than 5° .

blind regions for the detector. As these blind parts do not appear on the PSD image, our angular resolution was estimated to be comprised between 5° and 7° . The electron lens was equipped with a fringing field shielding system described in Sec. IV. The PSD image corresponding to the $A\ 1^1\Pi$ and $B\ 1^1\Sigma$ states of CO^{2+} dication is presented in Fig. 8 for a DTA pass energy equal to 250 eV. It clearly exhibits three holes separated by about 120° corresponding to the PSD blind regions. The use of aperture screens allows for improving the DTA angular resolution, which is now better than 5° . As described by Guillemin *et al.*, the direct measurement of the angular distribution is not possible, as the PSD image can be affected by several parameters as a MCP response, source volume effects, and geometry of the analyzer.⁷ This may explain the inhomogeneity of the intensity observed in Fig. 8. The spiraling effect is also a critical point when using toroidal analyzers.²³ The extended nature of the source allows the electrons to enter the analyzer with a transverse velocity component: they may then arrive on the detector at an angle slightly different from their initial emission angle because of their rotation around the axis of the analyzer. This effect appears to be the main source of angular resolution limitation for toroidal analyzers. As the electron kinetic energy only corresponds to the radial coordinate of the electron impact position on the PSD, the spiraling effect has no influence on the energy resolution. The nonuniformity of the DTA angular transmission has to be calibrated by the measurement of tabulated electron angular distributions. Rare gases are generally used for this purpose.

ACKNOWLEDGMENTS

The LURE group wishes to thank the SuperACO staff, M. Bässler, and the Max-Lab staff for help and support dur-

ing the experiments, as well as the European Community for financial support (ARI Program). The Swedish group acknowledge support from the Knut and Alice Wallenberg Foundation, the Swedish Foundation for Strategic Research (SSR), the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), the Swedish Natural Science Research Council (NFR), the Göran Gustafsson Stiftelse and the Swedish Research Council for Engineering Sciences (TFR). A.N.B. would like to thank CNPq-Brazil for financial support.

¹F. Kh. Gel'mukhanov and H. Ågren, Phys. Rev. A **54**, 379 (1996).

²M. N. Piancastelli, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **107**, 1 (2000).

³S. L. Sørensen and S. Svensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114–116**, 1 (2001).

⁴P. Morin, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, E. Kukk, J. D. Bozek, and N. Berrah, Phys. Rev. A **61**, 050701 (2000).

⁵K. Ueda, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, R. Guillemin, P. Morin, and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **83**, 3800 (1999).

⁶C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, and P. Morin, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3728 (1997).

⁷R. Guillemin, E. Shigemasa, K. Le Guen, D. Céolin, C. Miron, N. Leclercq, K. Ueda, P. Morin, and M. Simon, Rev. Sci. Instrum. **71**, 4387 (2000).

⁸R. Guillemin, E. Shigemasa, K. Le Guen, D. Céolin, C. Miron, N.

Leclercq, P. Morin, and M. Simon, Phys. Rev. Lett. **87**, 203001 (2001).

⁹E. Harting and F. H. Read, *Electrostatic Lenses* (Elsevier, Amsterdam, 1976).

¹⁰D. W. O. Heddle, *Electrostatic Lens Systems*, 2nd ed. (Institute of Physics, University of Reading, Berkshire, 2000).

¹¹H. A. Engelhardt, W. Bäck, D. Menzel, and H. Liebl, Rev. Sci. Instrum. **52**, 835 (1981).

¹²R. C. G. Leckey and J. D. Riley, Appl. Surf. Sci. **22/23**, 196 (1985).

¹³G. J. A. Hellings, H. Ottevanger, S. W. Boelens, C. L. C. M. Knibbeler, and H. H. Brongersma, Surf. Sci. **162**, 913 (1985).

¹⁴G. J. A. Hellings, H. Ottevanger, C. L. C. M. Knibbeler, J. Van Engelsdoven, and H. H. Brongersma, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **49**, 359 (1989).

¹⁵D. A. Dahl, J. E. Delmore, and A. D. AppelHans, Rev. Sci. Instrum. **61**, 607 (1990).

¹⁶V. Schmidt, *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

¹⁷D. H. Parker and A. T. J. B. Eppink, J. Chem. Phys. **107**, 2357 (1997).

¹⁸A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).

¹⁹E. Delcamp, LURE Internal Technical Report PGM 12m SA 22, 1995.

²⁰M. Bässler et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101–103**, 953 (1999).

²¹H. Aksela, S. Aksela, A. Naves de Brito, G. M. Bancroft, and K. H. Tan, Phys. Rev. A **45**, 7948 (1992).

²²A. Naves de Brito and H. Ågren, Phys. Rev. A **45**, 7953 (1992).

²³A. Duguet, A. Lahman-Bennani, M. Lécas, and B. El Marji, Rev. Sci. Instrum. **69**, 3524 (1998).

Apêndice B

Características Técnicas dos Laboratórios Síncrotron e das Linhas de Luz.

B.1 LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas, Brasil

B.1.1 Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento de Elétrons

- Energia de operação: 1.37 GeV
- Energia de injeção: 120 MeV
- Corrente de elétrons (máxima): 175 mA
- Diâmetro médio: 29.7 m
- Frequência de revolução: 3.2 MHz
- Frequência de RF: 476 MHz
- Emitância Natural¹: 100 nm.rad
- Raio de curvatura dos dipolos: 2.735 m

¹A emitância é um parâmetro que caracteriza a qualidade óptica do anel: uma emitância pequena é associada com um tamanho pequeno da fonte e a uma divergência do feixe pequena.

- Campo magnético defletor: 1.67 T
- Número de dipolos: 12
- Número de trechos retos para dispositivos de inserção: 4
- Potência total irradiada nos dipolos (para $I = 100$ mA): 11.4 kW
- Energia crítica dos fótons emitidos nos dipolos (E_c)²: 2.08 keV
- Tempo de vida do feixe: 15 h

B.1.2 Linha de Luz TGM - Monocromador de grades toroidais para espectroscopia de ultravioleta de vácuo (VUV)

- Aplicações: Física de superfície, química de superfície, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica, espectroscopia de massa [1, 2].
- Fonte: Ímã de dipolo D05 (4^o)
- Monocromador: Três grades toroidais.
- Faixa de energia: 300-100 eV (40-120 Å), 100-35 eV (120-360 Å), 35-12 eV (360-1000 Å)
- Resolução espectral: Melhor que 0.1 Å (40-120 Å), melhor que 0.3 Å (120-360 Å) e melhor que 1.1 Å (360-1000 Å)
- Dispersão: Melhor que 30.2 Å/grau
- Elementos Focalizantes: Dois espelhos toroidais
- Fluxo na amostra: 10¹³ fótons/seg (1.3 GeV e 100 mA)

²A energia crítica dos fótons, E_c , é definida como a energia que divide o espectro de emissão em duas partes de potência emitida equivalentes.

- Tamanho do feixe na amostra: $2 \times 0.5 \text{ mm}^2$
- Detectores: Analisador de energia de elétrons, detector de fluorescência, detector de elétrons por tempo de voo.

B.1.3 Linha de Luz SGM - Monocromador de grades esféricas para espectroscopia de ultravioleta de vácuo (VUV) e raios-X moles

- Aplicações: Espectroscopias de raios-X moles de alta resolução, propriedades eletrônicas e magnéticas de materias, espectroscopia molecular [3].
- Fonte: Ímã de dipolo D08 (4°)
- Monocromador: Duas grades esféricas
- Elementos focalizantes: Dois espelhos esféricos e um espelho toroidal.
- Faixa de energia: 250-1000 eV
- Resolução espectral: $E/\Delta E$ melhor que 3000
- Tamanho do feixe na amostra: $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$
- Detectores: Analisador de energia de elétrons, channeltrons, micro-channel plates.

B.2 LURE-Laboratório para a Utilização de Radiação Eletromagnética, Super-ACO - Paris,França.

B.2.1 Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento

- Energia de operação: 0.8 GeV
- Corrente estocada: 400 mA no modo de 24 pacotes e 200 mA no modo 2 pacotes.
- Circunferência do anel: 72 m

- Frequência de revolução: 4.16 MHz
- Emitância Natural: 3,5 m.rad
- Energia crítica dos fótons emitidos nos dipolos (E_c): 0,67 keV

B.2.2 Linha SA22

- Aplicações: Estudo das interações de moléculas orgânicas e de superfície por espectroscopia de absorção de raios-X, medidas por rendimento total ou parcial de elétrons, rendimento total de fluorescência e rendimento total ou parcial de íons foto-dessorvidos [4].
- Fonte: Ímã de dipolo A2
- Monocromador: monocromador de grades planas de 12 m
- Elementos focalizantes:
- Faixa de energia: 100-800 eV
- Resolução espectral: $E/\Delta E$ melhor que 3500
- Detectores: Analisador de energia de elétrons, channeltrons, micro-channel plates.

B.3 Acelerador MAX II - Lund, Suécia

B.3.1 Parâmetros Principais do Anel de Armazenamento de Elétrons

- Energia de operação: 1.5 GeV
- Energia de injeção: 500 MeV injetado por MAX I
- Corrente de elétrons (máxima): 200 mA

- Circunferência: 90 m
- Frequência de RF: 500 MHz
- Emitância horizontal: $8.8 \cdot 10^{-9}$ m.rad
- Tamanho do pacote (RMS): 20 ps
- Comprimento dos trechos retos: 3.2 m
- Periodicidade: 10
- Tempo de vida do feixe: 10 h

B.3.2 Linha de luz I411 "Finnen"

- Aplicações: Usados da fase gasosa de átomos e moléculas, vapores metálicos, líquidos e filmes finos usando espectroscopia de fotoelétrons (XPS), de absorção raios-X próximo da borda (NEXAFS), Auger-Raman ressonante, de massa por tempo de voo, e de coincidência íon-elétron e elétron-elétron [5, 6].
- Fonte: ondulator híbrido de ímãs permanentes, construído por VTT Automation, Finlândia.
- Monocromador: monocromador de grades planas Zeiss SX-700
- Faixa de energia: 50-1500 eV

Dados do ondulator:

- período do ondulator: 60 mm
- $K_{\max}$: 3.63
- número de pólos: 87

- comprimento total: 2.65 m
- *gap* magnético: 22-300 mm
- campo máximo: 0.65 T

tipo: híbrido

Bibliografia

- [1] P.T. Fonseca, J.G. Pacheco, E. D'A Samogin, A. R. B. de Castro, Rev. Sci. Instr. 63 (1992) 1256.
- [2] A.R. B. de Castro, P.T. Fonseca, J. G. Pacheco, J. E. Verdugo, M. S. Z. Graeff, G. Fraguas, Braz. J. Phys. 23 (1993) 53.
- [3] A. R. B. de Castro, Conceptual project of a soft X-ray beamline for high resolution spectroscopy, LNLS Technical Memo CT-09/91 (1991).
- [4] E. Delcamp, Caractèrisation du monochromateur PGM 12 mètres SA22, LURE Internal technical report, 1995 (unpublished).
- [5] S. Aksela *et al.* , Rev. Sci. Instrum. 65, 831(1994).
- [6] S. Svensson *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 67, 2149 (1996).