



HAL
open science

**Estudo da fotoionização de radicais e reações
íon-molécula de interesse planetário, através de radiação
VUV síncrotron e laser**

Barbara Kelly Cunha de Miranda

► **To cite this version:**

Barbara Kelly Cunha de Miranda. Estudo da fotoionização de radicais e reações íon-molécula de interesse planetário, através de radiação VUV síncrotron e laser. Other. Université Paris Sud - Paris XI; Universidade federal fluminense (Niteroi, Brésil), 2011. Portuguese. NNT : 2011PA112109 . tel-00619442

HAL Id: tel-00619442

<https://theses.hal.science/tel-00619442>

Submitted on 6 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Estudo da fotoionização de radicais e reações íon-molécula de interesse planetário, através de radiação VUV síncrotron e laser

TESE

Apresentada dia 19 de julho de 2011 em Niterói como requisito parcial
para obtenção dos títulos de

Doutora em física pela Universidade Federal Fluminense

e

Docteur en chimie de l'Université de Paris XI – Orsay

por

Bárbara Kelly CUNHA DE MIRANDA

“Rapporteurs” : Dr. Laurent Nahon
Dr. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Membros da banca : Dr. Laurent Nahon
Dr. Christian Alcaraz (co-orientador)
Dr. Carlos Eduardo Fellows
Dr. Frederico Vasconcellos Prudente
Dr. Arnaldo Naves de Brito

Orientador brasileiro : Dr. Carlos Eduardo Fellows

Orientadora francesa : Pr. Hélène Mestdagh

Études de la photoionisation de radicaux et de réactions ion-molécule d'intérêt planétaire avec du rayonnement VUV synchrotron et laser

THÈSE

présentée et soutenue publiquement à Niterói le 19 Juillet 2011

pour l'obtention des titres de

Docteur en chimie de l'Université de Paris XI – Orsay

et

Doutora em física pela Universidade Federal Fluminense

par

Bárbara Kelly CUNHA DE MIRANDA

Rapporteurs :

Dr. Laurent Nahon

Dr. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Examineurs :

Dr. Laurent Nahon

Dr. Christian Alcaraz (co-directeur de thèse)

Dr. Carlos Eduardo Fellows

Dr. Frederico Vasconcelos Prudente

Dr. Arnaldo Naves de Brito

Directeur de thèse brésilien : Dr. Carlos Eduardo Fellows

Directrice de thèse française : Pr. Hélène Mestdagh

Dedico esta tese a minha família e a Thierry.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Capes e ao Diretório de Relações Internacionais da Université Paris Sud pelo apoio financeiro, sem o qual a realização desta tese não teria sido possível.

Agradeço ao professor Carlos Eduardo Fellows por me receber no seu laboratório no início dos meus estudos de pós graduação e desde então pela sua orientação profissional e pelos seus esforços contínuos que permitiram a realização desta tese. Além disso, pela amizade, pelo estímulo e principalmente pela paciência nas correções deste manuscrito, e claro não posso esquecer pelas boas gargalhadas proporcionadas durante todos esses anos juntos.

Christian Alcaraz m'a accueillie dans son groupe à mon arrivée en France et a organisé ces deux ans pour me permettre d'explorer un grande nombre de techniques expérimentales et sujets de recherche. De plus, il m'a insérée dans son large réseau de collaborations, m'a donné l'opportunité de participer activement à plusieurs conférences. Tous ces aspects m'ont donné une image très complète du travail de chercheur dans ce domaine. Par ailleurs, son soutien n'a jamais fait défaut, même au milieu de la nuit du samedi soir au moment de la rédaction. Pour tout ça, je le remercie chaleureusement ; sans oublier ses efforts pour faciliter mon installation et mon bien être en France.

Je remercie Hélène Mestdagh pour assumer le rôle de ma directrice de thèse française ainsi que le directeur du laboratoire de Chimie Physique Mehran Mostafavi pour m'avoir accueillie. Je remercie l'École Doctorale de Chimie et le délégué aux thèses en Chimie Physique Pedro Almeida de Oliveira pour avoir suivi le déroulement de cette thèse.

Agradeço a Laurent Nahon e Maria Luiza Rocco Duarte Pereira por aceitarem o papel exigente de serem os "raporteurs" desta tese. Agradeço também a Arnaldo Naves de Brito e Frederico Vasconcelos Prudente por aceitarem a serem membros da banca desta tese.

Je remercie également l'équipe de la ligne DESIRS de SOLEIL, Laurent Nahon, Gustavo Garcia, Héloïse Soldi-Lose et Jean-François Gil pour leur accueil et leur disponibilité ainsi que le plaisir que j'ai eu à collaborer avec eux.

Je remercie aussi l'équipe du CLUPS, en particulier Christophe Jovet et Michel Broquier, pour leur accueil et leur aide dans les expériences.

Je remercie Kseniya Dryahina, Patrik Spanel et Jan Zabka de l'Institut de Chimie Physique Heyrovský pour leur accueil et pour me donner l'opportunité d'apprendre une nouvelle technique expérimentale. A Jan Zabka, pour m'accueillir très chaleureusement chez lui, pour son amitié et pour la bonne musique.

Je remercie tout l'équipe des ateliers mécanique et électronique du laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris Sud, en particulier Frédéric da Costa pour l'étude réalisée pour la construction du spectromètre PFI-ZEKE, ainsi que pour les multiples pièces qu'il a conçues et fabriquées avec une grande maîtrise.

Agradeço a administração da pós graduação do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. A Valéria e Rafael pela grande simpatia e eficiência.

Je remercie l'administration du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris Sud. Je remercie Marie-Françoise Lecanu, Anne Morel et Séverine Bourguignon pour leur grand efficacité et leur sympathie démontrée.

Je remercie Héloïse Soldi-Lose pour l'amitié et pour la compagnie dans les nuits consacrées à manipuler à SOLEIL.

Je remercie Dolores Gauyacq, Séverine Boyé-Péronne et Bérenger Gans pour leur sympathie et pour m'avoir permis de participer à leurs projets, ce qui m'a permis de beaucoup apprendre. A Dolores Gauyacq, pour l'accueil et pour son support continu.

Je remercie Michel Vervloet et Denise Bailly qui m'ont longuement hébergée à mon arrivée, m'ont fait découvrir la gastronomie française parfois surprenante et m'ont toujours conseillé avec sollicitude.

Pour tout le groupe Ion en Phase Gazeuse pour l'accueil, la sympathie et pour me faire sentir chez moi pendant la période que j'étais en France.

Agradeço a minha família, que apesar de não dizer com frequência, são as pessoas mais importantes da minha vida, por me darem exemplos de vida, além da estrutura emocional, psicológica e física essenciais para que eu pudesse superar todos os desafios. A minha mãe pela garra que nos criou, sempre estando ao meu lado em todos os momentos da minha

vida. A meus irmãos e meu pai pela torcida e por sempre estarem presentes. As minhas eternas princesinhas Júlia e Maria Eduarda.

Agradeço a Thierry, por ter me dado todo o suporte emocional necessário durante o período da realização desta tese. Agradeço a grande, aliás a enorme paciência nos períodos críticos e as palavras de incentivo em cada um desses momentos. Além do suporte emocional o agradeço também pela grande ajuda profissional durante esse período, principalmente pelas figuras super "high tech" demonstradas nesta tese.

Agradeço a meus amigos Luiz, Reginaldo e Market, agradeço a eles pelo companheirismo e principalmente por tornarem os meus dias muito mais divertidos. A Luiz e Market agradeço o ombro amigo nos momentos de desânimo e pelas palavras de insentivos e conselhos.

Agradeço também aos amigos Mariana, Odilon, Fernanda, Carlos Eduardo, Marcio e Marisa por todos esses anos de amizade que espero que se estendam por toda a vida.

Ao amigo portuga Filipe pelos momentos de descontrações na pausa café no LCP.

Ao Sr Geraldo Mesquita, mais conhecido como o figuraça, e a minha avó gostaria de agradecer por todos os momentos em que vocês estiveram presentes em minha vida.

Agradeço a meu tio Gustavo Cortines pelo grande exemplo de coragem e por cada momento que passamos juntos.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviações	xiv
Resumo	xv
Résumé	xvi
Abstract	xvii
Résumé Étendu en Français	1
CAPÍTULO 1 • Introdução	8
CAPÍTULO 2 • Espectroscopia de foto-elétrons de limiar do radical metil (CH₃, CH₂D, CHD₂ e CD₃) e trifluorometil (CF₃)	14
A. Introdução	14
B. Técnicas Experimentais	16
B.1 Fotoionização	16
B.2 Produção do radical	18
B.3 Técnicas espectroscópicas para a análise energética do cátion	19
C. Experimental	24
C.1 Radiação Síncrotron	24
C.2 Fonte de Produção do Radical	27
C.3 Montagem Experimental SAPHIRS	28
D. Resultados	36
D.1 Escolha do Precursor	36
D.2 TPES e Simulações	46
E. Síntese	64

CAPÍTULO 3 • Espectroscopia PFI-ZEKE do radical metil CH₃ e NO	66
A. Introdução	67
B. Técnicas experimentais	67
B..1 Técnica de ionização por campo pulsado	67
B..2 Fonte de radiação VUV	72
C. Experimental	74
C..1 Geração da radiação VUV	74
C..2 Montagem experimental	77
D. Resultados	81
D..1 Espectro ZEKE do NO e do CH ₃	81
E. Síntese	88
CAPÍTULO 4 • Reação íon seleccionado-molécula : O⁺(⁴S, ²D, ²P)+CH₄	89
A. Apresentação do Sistema	90
B. Experimental	91
B..1 Aparato Experimental	92
B..2 Determinação da seção choque absoluta total	97
B..3 Modos de Funcionamento de CERISES	99
C. Resultados	103
C..1 Optimização com Ar ⁺	103
C..2 A fotoionização dissociativa do O ₂	106
C..3 Reação O ⁺ com o metano	110
D. Síntese	115
CAPÍTULO 5 • Estudos de reações íons-moléculas do N⁺(³P) e Kr⁺ com C₃H₄, C₃H₆ e C₃H₈	116
CAPÍTULO 6 • Conclusão Geral e Perspectivas	124
<hr/>	
APÊNDICE • Modelo de Fotoionização	126

Lista de Figuras

1.1	Imagem de Titan retirada do site da NASA (http://www.nasa.gov).	9
2.1	Esquema dos níveis de energia do Ar e do Ar ⁺ e do processo de autoionização.	18
2.2	Esquema ilustrativo simplificado das técnicas de (a) espectroscopia de foto-elétrons PES e de (b) espectroscopia de foto-elétrons de limiar TPES.	20
2.3	Simulação do aparato VMI desenvolvido por Eppink e Parker	23
2.4	Esquema do Síncrotron SOLEIL (figura retirada do site do síncrotron SOLEIL)	26
2.5	Esquema da linha VUV DESIRS do síncrotron SOLEIL.	27
2.6	Diagrama esquemático da fonte de pirólise instalada na montagem experimental SAPHIRS em SOLEIL e na montagem experimental do CLUPS.	28
2.7	Foto da montagem SAPHIRS em SOLEIL.	29
2.8	Esquema da montagem SAPHIRS(jato molecular + fonte de pirólise + espectrômetro DELICIOUS II).	30
2.9	Imagem bruta (à esquerda) dos foto-elétrons provenientes da fotoionização do Ar à 16 eV e a imagem analisada (à esquerda) pelo método pBasex.	32
2.10	Imagem ilustrativa para mostrar o procedimento de tratamento da imagem dos foto-elétrons.	33
2.11	Imagem de vetores de velocidade dos íons.	35
2.12	Espectros de massa de fotoionização 11.1 eV (a)–(d) e a 9.84 eV (e) do precursor CH ₃ NO ₂ e seus produtos de pirólise em função da potência aplicada sobre os eletrodos da pirólise : (a) pirólise desligada ; (b)–(e) pirólise ligada a 10.5 W (b), 25.5 W (c) e a 44 W (d), (e).	39
2.13	Espectros de massa de fotoionização dos produtos de pirólise (44 W) do precursor CD ₃ NO ₂ a 9.9 eV (a) e a 12.4 eV (b).	40

2.14	Espectro de produção do CH_3^+ à partir da fotoionização dissociativa do CH_3NO_2 em função da energia fóton.	40
2.15	Espectros de massa de fotoionização dos precursores $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ ($x+y=3$) e seus produtos de pirólise a 11.3 eV com a pirólise desligada (a) e a 9.84 eV com a pirólise ligada (b).	41
2.16	Espectros de massa de fotoionização a 9.84 eV do precursor CH_3NNCH_3 e seus produtos de pirólise em função da potência aplicada sobre os eletrodos da pirólise : (a) pirólise desligada ; (b)–(e) pirólise ligada a 14 W (b), 19 W (c), 25 W (d) e 30W (e).	42
2.17	Espectros de massa de fotoionização a 11 eV (a)–(b) e a 17 eV (c)–(d) do precursor C_2F_6 e de seus produtos de pirólise com a pirólise desligada (a) e (c) e ligada a 50 W (b)e(d).	44
2.18	Imagem dos vetores de velocidades dos íons CF_3^+ à 12 eV (esquerda) e 14 eV (direita).	45
2.19	Porcentagem de CF_3^+ produzido devido a fotoionização dissociativa do C_2F_6 em função da energia do fóton.	45
2.20	Espectro TPE do radical CH_3 (TPEPICO de $m/z = 15$) produzido pela pirólise do CH_3NO_2 ($\Delta E_{foton} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 6$ meV)	47
2.21	Espectro de TPE experimental dos radical CH_3 (TPEPICO de $m/z = 15$) produzidos pela pirólise dos precursore CH_3NO_2 em função da energia do fóton ($\Delta E_{foton} = 4.4$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 6$ meV)	49
2.22	Espectro de TPE experimental do radical CD_3 (TPEPICO de $m/z = 18$) produzido pela pirólise do precursor CD_3NO_2 ($\Delta E_{foton} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV)	52
2.23	Espectro de foto-elétrons do CH_3 obtido a partir da utilização de uma lâmpada de (a) He I (b) Ne I. Estes gráficos foram retirado do artigo de Dyke <i>et al.</i> 1976	55
2.24	Espectro de foto-elétrons do CD_3 obtido a partir da utilização de uma lâmpada de (a) He I (b) Ne I. Estes gráficos foram retirado do artigo de Dyke <i>et al.</i> 1976	55

2.25	Espectro de TPE experimental dos radical CD_3 (TPEPICO de $m/z = 18$) produzidos pela pirólise dos precursor CD_3NO_2 em função da energia do fóton ($\Delta E_{foton} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV)	56
2.26	Espectro de TPE experimental dos radicais CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3 (TPEPICO de $m/z = 15, 16, 17$ e 18) produzidos pela pirólise dos precursores CH_3NO_2 , CH_2DNO_2 , CHD_2NO_2 e CD_3NO_2 em função da energia do fóton($\Delta E_{foton} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV).	56
2.27	Espectro de TPE experimental do radical CF_3 (TPEPICO de $m/z = 69$) produzidos pela pirólise do precursor C_3F_6 em função da energia do fóton($\Delta E_{foton} = 7$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV).	60
2.28	Espectro de TPE experimental (ampliação do espectro ilustrado na figura 2.27 na gama de energia de fóton de $10.80 - 10.945$ eV) do radical CF_3 (vermelho) e simulações do espectro experimental.	61
2.29	(a)Espectro de TPE experimental do radical CF_3 função da energia do fóton e simulação do espectro experimental. (b) Ampliação dos espectros ilustrados em (a).	63
3.1	Esquema clássico da trajetória do elétron de Rydberg em torno do núcleo iônico.	69
3.2	Esquema da espectroscopia ZEKE por ionização por campo pulsado.	71
3.3	Esquema de geração da radiação VUV à partir da mistura de 3 frequências	73
3.4	Esquema da célula de geração da radiação laser VUV.	74
3.5	Esquema da plataforma SELA do Centro de Laser da Université Paris Sud (CLUPS).	75
3.6	Diagrama de energia de fótons VUV gerada na plataforma SELA do Centro de Laser da Université Paris Sud (CLUPS)	76
3.7	Foto da montagem experimental com a linha VUV [(A) monocromador VUV + (D) câmara de geração da radiação VUV] e as câmaras de experiência [(B) câmara do espectrômetro (C) câmara do jato molecular] utilizada no centro de laser CLUPS.	77
3.8	Esquema da montagem experimental utilizada no centro de laser CLUPS.	78
3.9	Foto da válvula solenoidal pulsada da General Valve.	78
3.10	Foto do espectrômetro PFI-ZEKE construido nesta tese.	79

3.11	Esquema da célula de geração da radiação laser VUV.	80
3.12	(a) Sinal dos fótons obtidos na grade de ouro. (b) Pulso elétrico ZEKE. (c) Espectro de tempo de voo dos foto-elétrons do NO ⁺	83
3.13	Espectro PFI-ZEKE do NO.	84
3.14	(a) Espectro experimental ilustrado na figura 3.13. (b) Simulação BOS do espectro experimental com T _{rot} =40K.	85
3.15	(a) Espectro experimental ilustrado na figura 3.13. (b) Simulação BOS do espectro experimental com T _{rot} =250K.	86
3.16	(a) Espectro PFI-ZEKE do radical metil produzido pela pirólise do CH ₃ NO ₂ (vermelho). (b) Simulação do espectro experimental (violeta).	87
3.17	Espectro experimental ilustrado na figura 3.16 (em azul) e espectro ZEKE do NO com a pirólise ligada (em vermelho).	88
4.1	Diagrama da reação.	90
4.2	Foto do aparato experimental CERISES na linha DESIRS em SOLEIL.	92
4.3	Esquema da montagem experimental CERISES.	93
4.4	Esquema detalhado dos eletrodos situados na fonte de ionização de CERISES.	94
4.5	Esquema representando a discriminação geométrica (direita) e a discriminação temporal (esquerda) dos foto-elétrons de limiar.	95
4.6	Espectro de tempo de voo dos foto-elétrons do Ar adquiridos em diferentes energias de fótons, entre 15.76 eV Ar ⁺ (² P _{3/2}) à 15.94 eV (Ar ⁺ (² P _{3/2})).	104
4.7	Espectro de produção do (a) Ar ⁺ , (b) de foto-elétrons sem a utilização da janela temporal e (c) de foto-elétrons de limiar em função da energia dos fótons.	105
4.8	Espectros de transmissão de foto-elétrons sem a utilização da janela temporal (verde) e com a utilização da janela temporal (azul) em função da energia cinética dos foto-elétrons.	106
4.9	Princípio de produção dos íons O ^{+*} pela fotoionização dissociativa de O ₂	107
4.10	Esquema de curvas de energia potencial para alguns estados do O ₂ e O ₂ ⁺ retirado do artigo de Lafosse <i>et al</i> 2002.	108
4.11	Espectro de coincidência de íons e foto-elétrons de limiar - TPEPICO da fotoionização dissociativa do O ₂	109

4.12	Espectro de massa de tempo de vôo do íon reagente O^+ (4S) (em preto) e dos principais produtos da reação $O^+(^2S) + CD_4$, CD_3^+ (em vermelho) e CD_4^+ (em azul).	111
4.13	Espectro de massa de tempo de vôo do íon reagente O^+ (2P) (em preto) e dos principais produtos da reação $O^+(^2P) + CD_4$, CD_3^+ (em vermelho) e CD_4^+ (em azul).	112
4.14	Seção de choque absoluta de reação para os principais produtos da reação $O^+ + CD_4$ em função da energia da excitação do O^+ e da energia de colisão. 113	

Lista de Tabelas

2.1	Energias de ionização (EI) dos precursores e dos radicais e energia de aparecimento (EA) dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ provenientes da fotoionização dissociativa de cada precursor.	46
2.2	Termos de energias vibracionais $T(n_1^+, n_2^+)$ em cm^{-1} para CH_3^+ e CD_3^+	48
2.3	Termos de energias vibracionais fundamentais (anarmônicos) (em cm^{-1}) para CH_2D e CHD_2 e seus respectivos cátions.	50
2.4	Fatores de Franck-Condon calculados para as transições vibracionais do tipo $(\nu_1, \nu_2) \rightarrow (\nu_1^+, \nu_2^+)$ para $\text{CH}_3/\text{CH}_3^+$ e $\text{CD}_3/\text{CD}_3^+$	53
2.5	Termos de energia vibracional $T(n_1^+, n_2^+)$ (em cm^{-1}) do modo de vibração OPLA para o cátion metil, ν_2^+ e $2\nu_2^+$ (CH_3^+ e CD_3^+) e ν_4^+ (CH_2D^+ e CHD_2^+).	59
2.6	Frequências vibracionais em cm^{-1} do estado eletrônico fundamental do cátion CF_3^+	64
4.1	Limites de ionização dissociativa e suas energias relativas ao estado fundamental do O_2	108

Lista de Abreviações

- CERISES** : Collision Et Réaction d'Ions Sélectionnés par Electron de Seuil
- CLUPS** : Centro de Laser da Universidade Paris Sud XI
- DESIRS** : Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron
- EA** : Energia de Aparição
- EI** : Energia de Ionização
- EI_{ad}** : Energia de Ionização adiabática
- FWHM** : Full Width at Half Maximum
- GIB** : Guide Ion Beam
- IPIS** : Ion Pair Imaging Spectroscopy
- MCP** : MicroChannel Plate
- OPLA** : Out-of-PLANE
- PES** : PhotoElectron Spectroscopy
- PEPICO** : PhotoElectron PhotoIon COincidence
- PFI-ZEKE** : Pulsed Field Ionization-Zero Energy Kinectic Electron
- PSD** : Position Sensitive Detector
- SIFT** : Selected Ion Flow Tube
- SELA** : SErvidor LAser
- TPES** : Threshold PhotoElectron Spectroscopy
- TPEPICO** : Threshold PhotoElectron PhotoIon COincidence
- TOF** : Time Of Flight
- VMI** : Velocity Map Imaging
- VUV** : Vacuum Ultra Violet
- ZEKE** : Zero Energy Kinectic Electron

Resumo

Este trabalho tem como motivação fornecer dados experimentais importantes para a interpretação da química de ionosferas planetárias, em particular para o maior Satélite de Saturno, Titan. Aqui temos o interesse específico pelo estudo de reatividades de espécies iônicas excitadas. Uma parte deste trabalho consistiu de experiências de preparação de cátions (CH_3^+ e CF_3^+) selecionados em energia interna via a fotoionização VUV de espécies neutras e de reações de cátions selecionados em massa e energia interna com moléculas (O^+ com metano e $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ com C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8).

O estudo de preparação dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ selecionados energia interna (vibracional) foi realizado pela utilização da técnica de coincidência TPEPICO com a radiação VUV do síncrotron SOLEIL. Um espectrômetro do tipo PFI-ZEKE que nos permite obter uma resolução de até 0.84 cm^{-1} foi contruido para a realização de estudos complementares envolvendo a radiação VUV laser do Centro de Laser da Universidade Paris Sud XI, em Orsay na França.

Experiências para determinar a influência da excitação do cátion $\text{O}^+ (\text{}^2\text{S}, \text{}^2\text{D}, \text{}^2\text{P})$ na produção de íons devido a sua reação com o metano foram realizadas com a utilização da técnica de coincidência TPEPICO e da técnica de guia de íons. Estes experimentos foram realizados na linha de radiação VUV DESIRS do síncrotron SOLEIL. Estudos de determinação de constantes de velocidade e dos produtos formados da reação $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ com C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 foram realizados a partir da utilização da técnica SIFT em uma montagem do tipo comercial de pequeno porte no Instituto de Físico-Química J. Heyrovský em Praga, na República Checa.

Résumé

Ce travail a pour motivation de fournir des données expérimentales importantes pour l'interprétation de la chimie des ionosphère planétaires, en particulier pour le plus grand satellite de Saturne, Titan. On s'intéresse spécifiquement à la réactivité des espèces ioniques excitées. Cette thèse porte, d'une part, sur des expériences de préparation des cations (CH_3^+ et CF_3^+) sélectionnés en énergie interne par photoionisation VUV d'espèces neutres, et d'autre part, sur des réactions de cations sélectionnés en énergie interne avec des molécules, O^+ avec CH_4 et $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ avec C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 .

L'étude de la préparation des cations CH_3^+ et CF_3^+ sélectionnés dans des niveaux vibrationnels a été réalisée par la technique de coïncidence TPEPICO et du rayonnement VUV synchrotron à SOLEIL. Un spectromètre de type PFI-ZEKE qui permet d'atteindre une résolution de 0.84 cm^{-1} a été construit pour la réalisation d'études complémentaires avec le rayonnement laser VUV du Centre Laser de l'Université Paris Sud (CLUPS), à Orsay en France.

Les expériences pour la détermination de l'influence de l'excitation du cation O^+ ($\text{}^2\text{S}, \text{}^2\text{D}, \text{}^2\text{P}$) sur sa réactivité avec le méthane ont été réalisées par les techniques de coïncidence TPEPICO et de guides d'ions. Elles ont été réalisées sur la ligne de rayonnement VUV DESIRS du synchrotron SOLEIL. Les études pour déterminer la constante de vitesse et les rapports de branchement entre produits des réactions de $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ avec C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 ont été réalisées par l'utilisation de la technique SIFT sur un montage de type commercial de petite taille à l'Institut de Physico-Chimie J. Heyrovský à Prague, en République Tchèque.

Abstract

This work has the motivation to provide experimental data relevant to the interpretation of the chemistry of planetary ionospheres, particularly for the largest satellite of Saturn, Titan. Here we have a particular interest in studying the reactivity of excited ionic species. The first part of this work concerns the production of CH_3^+ and CF_3^+ state selected cations by VUV photoionization of neutral species and the second part, the reactions of state selected cations with molecules : O^+ with methane and $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ with C_3H_4 , C_3H_6 and C_3H_8 .

The study of the preparation of the CH_3^+ and CF_3^+ cations in selected vibrational levels was performed by using the TPEPICO coincidence technique and VUV radiation at the french synchrotron, SOLEIL. A PFI-ZEKE spectrometer, that allowed us to obtain a resolution down to 0.84 cm^{-1} , was constructed to conduct additional studies involving laser VUV radiation at the Laser Center of the University Paris Sud XI, at Orsay in France.

Experiments to determine the influence of the $\text{O}^+(\text{}^2\text{S}, \text{}^2\text{D}, \text{}^2\text{P})$ cation excitation on its reaction with methane were performed using the TPEPICO coincidence and the guide ion beam technique. These experiments were performed on the VUV DESIRS beamline at the synchrotron SOLEIL. Rate constants and products branching ratio for the reaction of $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ with C_3H_4 , C_3H_6 and C_3H_8 were measured with the SIFT technique in a small commercial apparatus at the Institute of Physical Chemistry J. Heyrovský in Prague, Czech Republic.

Résumé Étendu en Français

Introduction et Motivations

La motivation principal de ce travail, c'est l'étude de la réactivité d'espèces ionisées avec des molécules, plus spécifiquement d'ions sélectionnés en énergie interne. A cette fin, une grande partie de ma thèse a été consacrée à la préparation d'ions sélectionnés dans leurs niveaux d'énergie interne, et précisément, pour les ions CH_3^+ et CF_3^+ . Une partie de cette thèse a été destinée à l'étude de réactions d'ions sélectionnés en énergie interne avec des molécules, à savoir O^+ (^4S , ^2D , ^2P) avec CH_4 et N^+ (^3P) avec C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 .

Toutes les études des systèmes étudiés dans cette thèse ont eu comme motivation de fournir des données expérimentales aux modélisateurs afin de répondre à des questions sur la chimie de l'ionosphère de Titan, qui est le plus grande satellite de Saturne.

Cette thèse s'inscrit dans un projet de collaboration entre les expérimentateurs et des planétologues en France, Pascal Pernot du Laboratoire de Chimie Physique à Orsay, Natalie Carrasco du Laboratoire LATMOS, Univ. Versailles St Quentin, CNRS, et Véronique Vuitton de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble. Cette interaction, dans un premier temps, porte sur le choix des systèmes que les modélisateurs croient important d'étudier pour décrire l'atmosphère de Titan. Plus tard, les résultats expérimentaux obtenus pour ces systèmes serviront de données d'entrée dans leurs modèles.

La chimie de l'ionosphère planétaire est gouvernée par des ions primaires qui sont formés par photoionisation de molécules neutres de l'atmosphère par le rayonnement solaire ou par impact avec les électrons magnétosphériques. Bien que les températures atmosphériques soient faibles, il est donc possible d'obtenir une espèce ionique avec une quantité considérable d'énergie interne. Donc, une des motivations de ce projet, dans laquelle cette thèse s'insère, est de fournir des informations sur l'importance de la réactivité d'espèces ioniques excitées avec une grande durée de vie. En plus de déterminer l'importance de l'ex-

citation des espèces ioniques sur leur réactivité, ce travail porte aussi sur l'effet de l'énergie de collision sur la réactivité de ces espèces. Ces informations sont également très utiles, non seulement pour la chimie planétaire, mais aussi pour l'étude des plasmas, puisque les espèces radicalaires étudiées dans cette thèse sont également présents dans ces milieux.

L'atmosphère de Titan est principalement composée d'azote N_2 ($\approx 98\%$) et de méthane CH_4 ($\approx 2\%$). Un exemple d'un système très important pour l'atmosphère de Titan est l'étude de la réactivité du cation méthyle CH_3^+ . Ce cation est un ion important pour la chimie de l'ionosphère de Titan, il est produit par photoionisation dissociative du méthane CH_4 par le rayonnement solaire ou par impact électronique. L'utilité de mon travail sera de pouvoir étudier la réaction de ce cation sélectionné dans des niveaux vibrationnellement excités avec les molécules les plus abondantes de l'atmosphère de Titan, comme N_2 et CH_4 .

Pour étudier la réactivité des espèces ioniques excitées, il est d'abord nécessaire de produire ces cations dans un état sélectionné. L'option utilisée dans le cas de CH_3^+ et de CF_3^+ a été de produire les radicaux CH_3 et CF_3 *in situ* et d'utiliser des méthodes de coïncidence TPEPICO pour produire les ions CH_3^+ et CF_3^+ vibrationnellement excités. Le travail présenté dans cette thèse est la première étape qui correspond à déterminer quels sont les états de cations qu'on peut produire de manière sélective afin de réaliser les études ultérieures de leur réactivité. Un autre objectif, plus fondamental, est de connaître la spectroscopie de ces cations, étant donné que ces données de spectroscopie des espèces excitées sont encore très rares.

L'étude spectroscopique du cation CF_3^+ faisait partie du projet de post-doctorat de Héloïse Soldi-Lose de la ligne de lumière VUV DESIRS du synchrotron SOLEIL. On a participé à ce projet en raison de "présümées" ressemblances du radical CF_3 avec le radical CH_3 . J'emploie le mot "présümées" car en réalité ces deux systèmes ont des caractéristiques spectroscopiques différentes en raison de la différence de géométrie de l'ion et du neutre dans les deux systèmes et qui seront mieux appréciés au chapitre 2.

Les études expérimentales impliquant des espèces radicalaires sont en général très limitées. Ce manque de données expérimentales se produit principalement en raison de la difficulté de la production des radicaux et aussi du fait que les radicaux sont des espèces très réactives. Donc, en dehors de la motivation de fournir des données expérimentales pour les modèles ionosphériques, ce travail a également un intérêt dans l'étude du caractère fondamental de la photoionisation des espèces radicalaires.

Des études complémentaires concernant la spectroscopie de rotation du cation CH_3^+ , en utilisant la technique d'ionisation en champ pulsé (PFI-ZEKE) avec l'utilisation du rayonnement laser VUV, ont été réalisées afin de confirmer les interprétations sur les états vibrationnelles peuplés qu'on a observés par l'utilisation de la technique TPEPICO. L'objectif initial de cette étude était d'obtenir des spectres de rotation des états vibrationnellement excités de CH_3^+ , puisque des spectres avec une résolution rotationnelle de leur niveau vibrationnel fondamental ont déjà été obtenu [1-3]. A cette fin, j'ai participé à la construction d'un spectromètre PFI-ZEKE. Une partie du travail effectué dans cette thèse a été consacrée à la construction et l'optimisation du spectromètre avec l'utilisation d'une molécule qui a été bien étudiée par cette technique, NO. Ce spectromètre est maintenant disponible pour la communauté scientifique au Centre Laser Université Paris Sud XI, à Orsay en France.

Pour le cas de l'étude du cation O^+ , nous avons choisi la photoionisation dissociative de la molécule O_2 et la technique de coïncidence TPEPICO pour produire O^+ sélectionné. L'intérêt d'étudier ce système est principalement due à une discussion très récente sur l'importance de l'oxygène sur la chimie de l'ionosphère de Titan. Selon ces discussions, la chimie de l'oxygène serait initiée par des cations O^+ , qui sont injectés dans Titan en provenance du satellite Encelade de Saturne, et qui ont été observés par le spectromètre Cassini. Les processus de transfert de charge du cation O^+ avec les molécules dominantes sur Titan, comme N_2 et CH_4 , produisent l'oxygène atomique neutre O qui pourrait être le point de départ de la chimie de l'oxygène dans l'atmosphère de Titan. Il est donc très important de mener une étude afin de caractériser les réactions du cation O^+ avec les espèces les plus abondantes de Titan, N_2 et CH_4 . Des études sur la réaction du cation O^+ sélectionné dans les états ^4S , ^2D et ^2P avec N_2 ont été faites par Li et al. [4]. Mais des études sur la réactivité du cation O^+ avec le méthane n'ont été faites que pour l'état fondamental ^4S [5], ainsi qu'avec d'autres alcanes [6], en fonction de l'énergie de collision. Dans ce travail, nous avons voulu déterminer la section efficace absolue de la réaction de $\text{O}^+(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ avec CH_4 dans la même gamme d'énergie de collision.

Les études de la réaction $\text{N}^+(^3\text{P})$ avec des molécules C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 ont été réalisées dans un travail en collaboration avec l'Institut de Chimie Physique J. Heyrovsky (Académie des sciences de la République Tchèque), à Prague (République Tchèque). Cette étude a consisté en la détermination des constantes de vitesse de réaction et des rapports

de branchement entre produits de réaction en utilisant la technique du "tube d'écoulement d'ions sélectionnés" (*Selected Ion Flow Tube*, SIFT, en anglais). Pour cela, nous avons utilisé un appareil SIFT commercial de petite taille, à l'Institut de Chimie Physique J. Heyrovsky. Les motivations de ce travail reposent principalement sur l'importance de ces réactions dans la chimie de l'ionosphère de Titan, mais on voulait aussi montrer que ces études peuvent être réalisées sur un tel dispositif expérimental commercial.

Le chapitre 2

de cette thèse porte sur l'étude de la préparation des cations CF_3^+ et CH_3^+ sélectionnés dans leur niveaux d'énergie interne. L'étude montrée dans ce chapitre concerne la spectroscopie de ces cations par l'utilisation du rayonnement VUV synchrotron et de la technique de spectroscopie de photoélectron de seuil. Des expériences ont été réalisées sur la ligne de rayonnement VUV DESIRS du synchrotron SOLEIL. Cette ligne possède un onduleur électromagnétique de polarisation variable qui permet de travailler dans la gamme d'énergie de photon de 5-40 eV avec un haut flux de photons. Un premier défi pour réaliser ces études, c'est la production du radical. Pour cela, on a utilisé la technique de *flash pyrolysis*, basée sur la thermofragmentation d'une molécule précurseur. Des spectres ont été obtenus avec le spectromètre DELICIOUS II de SAPHIRS [7].

Les spectres de photoélectrons de seuil de CH_3 (9.8 - 10.4 eV) et CF_3 (8.8 - 12eV) ont montré une forte excitation dans le mode de vibration parapluie ν_2 et du mode de vibration d'élongation symétrique dans le plan, ν_1 . On a pu vérifier aussi une grande différence pour les excitations de ces modes entre le spectre de CH_3^+ et CF_3^+ . C'est déjà connue que pour la transition entre l'état électronique fondamental de CH_3 et de CH_3^+ , il n'y a pas de changement de géométrie entre ces états, qui est plane. Ceci engendre surtout des transitions diagonales ($n=n^+$). Mais par contre, pour le cas du mode de vibration ν_2 , comme la courbe de potentiel en fonction de la coordonnée de pliage symétrique hors-plan est très différente pour le neutre et le cation, les facteurs de Franck-Condon sont renforcés pour des transitions non-diagonales. Par contre, le système $\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+$ correspond à un grand changement de géométrie (pyramidale pour le neutre et plane pour l'ion), on a donc une grande distribution pour les transitions non diagonales ($n \neq n^+$). Ces deux faits ont été vérifiés expérimentalement. Les transitions les plus intense pour le système

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ sont les transitions $(2_0^0, 2_1^1, 2_2^2, 2_0^2)$. Pour le système $\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+$, on voit plutôt les progressions $(0, 0) \rightarrow (0, n\nu_2^+)$ e $(0, 0) \rightarrow (\nu_1^+, (n-1)\nu_2^+)$ avec $n=13$ à 26 .

Des spectres de photoélectron de seuil de CD_3 (9.8 - 10.4 eV), et de CH_2D et CHD_2 (9.8 - 10 eV) ont aussi été enregistrés. Avec les spectres obtenus on a pu déterminer les fréquences des modes ν_2^+ et $2\nu_2^+$ pour CH_3^+ , 1387 ± 15 et $2777 \pm 25\text{cm}^{-1}$, respectivement. On a déterminé aussi les fréquences du mode de vibration de pliage symétrique hors plan parapluie pour CD_3^+ ($\nu_2^+=1085 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$), CH_2D_3^+ ($\nu_4^+=1299\text{cm}^{-1}$) e CHD_2^+ ($\nu_4^+=1188 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$). Pour CF_3^+ , on a déterminé expérimentalement la valeur de 9.01 eV pour l'énergie d'ionisation adiabatique (EI_{ad}) et on a déterminé aussi les fréquences des modes ν_1^+ et ν_2^+ , 980 cm^{-1} et 819 cm^{-1} , respectivement.

Le chapitre 3

de cette thèse porte sur l'étude de la spectroscopie par champ pulsé PFI-ZEKE du radical CH_3 . Dans cette étude, on a produit le radical par la technique de *flash pyrolysis*, on l'a excité vers ses états de Rydberg par l'utilisation de rayonnement laser VUV, puis ionisé par application d'un champ pulsé. Pour cela, un spectromètre de type PFI-ZEKE a été construit.

Pour l'optimization du spectromètre, on a choisi la molécule NO déjà bien étudiée par cette technique. On a obtenu des spectres PFI-ZEKE avec une résolution de 0.9 cm^{-1} de NO dans la gamme d'énergie de photon $79340\text{-}79490 \text{ cm}^{-1}$ (9.835–9.855 eV) qui correspond à l'état vibrationnel $v^+=2$. On a obtenu aussi le spectre PFI-ZEKE de CH_3 dans la gamme $79276 - 79440 \text{ cm}^{-1}$ (9.829 - 9.850 eV) qui correspond à la transition vibrationnelle 2_0^0 entre états électroniques fondamentaux du radical et du cation. On a essayé d'enregistrer des spectres de la transition vibrationnel 2_1^1 , mais on a rencontré une grande difficulté par manque de photon. Il est projeté de construire une nouvelle cellule de génération de VUV avec un prisme pour séparer les rayonnement VUV et UV qui sera plus efficace par un facteur 5 que le système avec le monochromateur actuel. Et comme le détecteur ZEKE est non linéaire avec l'intensité, on espère gagner un facteur 50 à 100 sur le signal.

Le chapitre 4

de cette thèse porte sur l'étude de la réactivité des états 4S , 2D et 2P du cation O^+ avec la molécule de méthane, CH_4 . Cette étude concerne la production des cations O^+ sélectionnés dans ces états 4S , 2D , 2P par photoionisation dissociative de la molécule O_2 avec la technique de coïncidence TPEPICO et de la réaction de ces ions avec le méthane par la technique de guide d'ions radiofréquence. Pour la réalisation de ces études, on a utilisé le montage expérimental CERISES. Les expériences ont été réalisées sur la ligne de rayonnement VUV DESIRS à SOLEIL dans la gamme d'énergie entre 18.5 - 24.5 eV et on a utilisé la structure temporelle (148 ns entre deux paquets). Pour la détermination des sections efficaces absolues de réaction on a aussi travaillé avec les isotopes $^{18}O^+$ et CD_4 pour éviter les problèmes de recouvrement de masse entre les différents produits.

On a retrouvé les valeurs mesurées par Levandier et al [5] pour la réaction du fondamental $O^+(^4S)$ et on a montré que l'excitation de O^+ vers les états 2D et 2P changeait complètement les rapports de branchement entre les deux produits principaux de la réaction, CD_4^+ et CD_3^+ .

Le chapitre 5

de cette thèse porte sur l'étude de la réactivité du cation $N^+(^3P)$ avec les molécules C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 . Pour réaliser cette étude, on a utilisé la technique SIFT sur un montage de type commercial à l'Institut de Chimie Physique J. Heyrovsky à Prague. Le cation $N^+(^3P)$ a été produit par décharge microonde de la molécule de N_2 dans un flux de He. Des expériences de calibration sur les réactions de Kr^+ avec C_3H_4 , C_3H_6 et C_3H_8 ont été réalisées avec l'intention de valider les résultats obtenus pour les réactions de N^+ . Pour tous les systèmes N^+/C_3 , on trouve une constante de vitesse $k = 2(0.4) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pour la réaction de N^+ avec le propane et le propène, les seuls produits observés sont les hydrocarbures $C_xH_y^+$. Par contre pour la réaction avec le propyne 15% des produits de la réaction contiennent de l'azote N, le reste étant des hydrocarbures, $C_xH_y^+$.

Conclusion Générale

On a obtenu pour la première fois des spectres de photoélectron de seuil des radicaux CH_3 (9.7-10.4 eV), CH_2D et CHD_2 (9.8-10 eV), CD_3 (9.7-10.4 eV) et CF_3 (8.5 -12.4 eV). Dans ces spectres, on a observé des excitations des modes d'élongation symétrique dans le plan ν_1 et du mode de pliage symétrique hors plan ν_2 (ν_4 pour CH_2D et CHD_2). On a pu déterminer, pour la première fois, les fréquences du mode ν_1^+ pour le cation CF_3^+ (819 cm^{-1}) et du mode de pliage symétrique hors plan pour les isotopomères CH_2D^+ (1299 cm^{-1}) et CHD_2^+ (1199 \pm 15 cm^{-1}). L'énergie d'ionisation adiabatique de CF_3 , 9.01 eV, a été aussi déterminée. On a montré qu'on peut produire CH_3^+ et CD_3^+ avec 1 ou 2 quanta d'excitation dans le mode ν_2^+ et CF_3^+ dans un grand nombre d'états, pour étudier leur réactivité.

Un spectromètre d'ionisation par champ pulsé a été construit en vue d'études de ces radicaux à une plus haute résolution. On a obtenu des spectres PFI-ZEKE de NO ($v=0 \rightarrow v^+=2$) et de CH_3 (2_0^0) dans la gamme d'énergie 79276 - 79490 cm^{-1} (9.829-9.855 eV). Ces spectres ont montré qu'on peut avoir avec ce spectromètre une résolution d'environ 0.8 cm^{-1} . Une des objectifs de cette étude a été aussi obtenir le spectre PFI-ZEKE du CH_3 pour la transition 2_1^1 , mais malheureusement, du au faible flux de photon, cela n'a pas été possible. Des modifications ont été prévues pour qu'on puisse gagner un facteur 5 sur le flux de photon, comme déjà mentionné.

Pour la première fois, la réaction du cation O^+ sélectionné dans les états ^2D et ^2P avec le méthane a été étudiée. On a observé que l'excitation du cation O^+ a une grande influence sur le rapport de branchement entre les deux produits principaux de la réaction, CD_3^+ et CD_4^+ . On a mesuré les sections efficaces absolues pour chaque voie de réaction qui serviront de données pour les modèles planétaires.

La constante de vitesse et les rapports de branchement entre produits ont été déterminés pour la première fois pour les systèmes $\text{N}^+(\text{}^3\text{P}) + \text{C}_3\text{H}_4$, C_3H_6 et C_3H_8 et on a montré que ce genre d'expériences peut être réalisé dans un montage SIFT commercial de petite taille.

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho tem como motivação principal o estudo da reatividade de espécies iônicas com moléculas, em particular de íons selecionados em energia interna. Para este fim, uma grande parte desta tese foi consagrada a preparação de cátions selecionados em energia interna, especificamente CH_3^+ e CF_3^+ , considerando futuros estudos de suas reatividades. Outra parte desta tese destinada a estudos de reações de íons selecionados em energia interna com moléculas, especificamente O^+ (^4S , ^2D , ^2P) com o CH_4 e N^+ (^3P) com as moléculas C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 .

Uma das motivações para a escolha dos sistemas estudados nesta tese é de fornecer informações experimentais para modelizações em planetologia, afim de responder questões sobre a química das atmosferas planetárias. Neste trabalho temos um interesse particular pelo estudo da ionosfera de Titan [8–13], que é o maior satélite de Saturno. O projeto no qual se insere a minha tese consiste de um trabalho em colaboração direta com os planetólogos Dr. Pascal Pernot e Dr. Natalie Carrasco do *Laboratoire de Chimie Physique*, em Orsay na França e Dr. Veronique Vuitton do *Laboratoire de Planétologie de Grenoble*, em Grenoble na França. Esta colaboração consiste de interações bilaterais entre experimentais e planetólogos. Esta interação consiste, em um primeiro momento, da proposição de estudos experimentais da reatividade de sistemas que os modelizadores acreditam ser importantes para descrever a atmosfera de Titan. Posteriormente os resultados experimentais obtidos para estes sistemas propostos servirão de dados de entrada em seus modelos [8–13].

A química das ionosferas planetárias é governada por íons primários, que são formados pela fotoionização de moléculas neutras atmosféricas pela radiação solar, ou por impacto eletrônico com elétrons magnetosféricos. Apesar das temperaturas atmosféricas serem

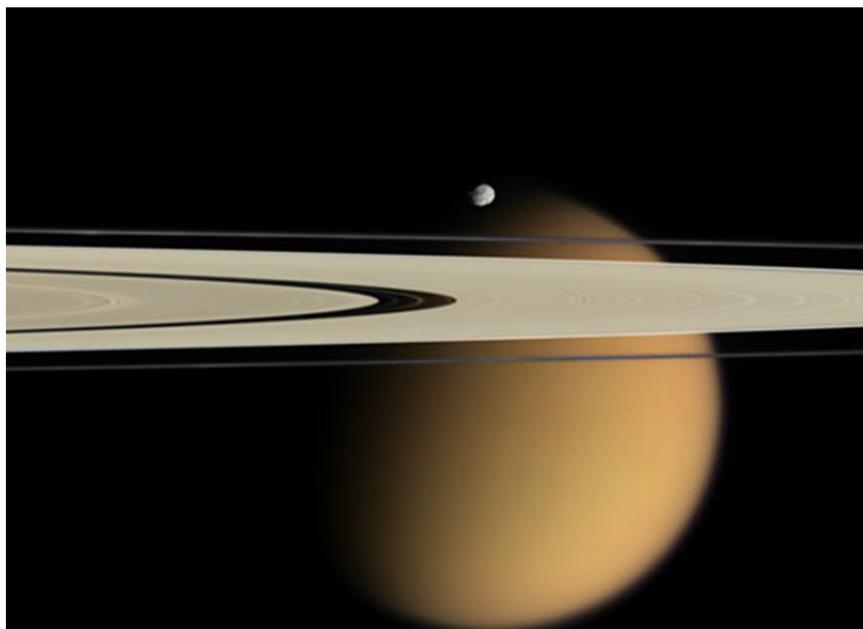


Figura 1.1 - Imagem de Titan retirada do site da NASA (<http://www.nasa.gov>).

muito baixas, ainda assim é possível obter espécies iônicas com uma considerável distribuição de energia interna (rotacional, vibracional e eletrônica). Assim uma das motivações do projeto o qual consiste esta tese, é realizar um estudo da reatividade de algumas espécies iônicas excitadas que possuam grandes tempos de vida. Além de determinar a influência dos estados excitados na reatividade das espécies iônicas, este trabalho tem o interesse em determinar também o papel da energia de colisão na reatividade destas espécies. Estas informações são também muito úteis não só para a química planetária mas também para o estudo de plasmas, uma vez que as espécies radicais estudadas nesta tese são também presentes em plasmas.

A atmosfera de Titan é composta basicamente da molécula de nitrogênio N_2 (98%) e da molécula de metano CH_4 ($\approx 2\%$). Portanto, torna-se muito importante o estudo da reatividade dos hidrocarbonos que possam ser criados à partir do metano, seja pela reação deste ou por sua ionização dissociativa. Um exemplo de sistema muito importante para a atmosfera de Titan é o estudo da reatividade do cátion metila CH_3^+ . Este cátion é um importante íon para a química da ionosfera de Titan, produzido pela fotoionização do metano, CH_4 , devido a radiação solar ou impacto eletrônico com elétrons magnetosféricos. O interesse específico do projeto no qual se enquadra a esta tese é realizar estudos da

reação deste cátion, selecionado em seus níveis de energia vibracional excitados, com as moléculas mais abundantes na atmosfera de Titan, no caso N_2 e CH_4 .

Para estudar a reatividade de espécies iônicas selecionadas em energia interna é necessário primeiramente a produção destes cátions em um estado selecionado. A opção adotada no caso do CH_3^+ e do CF_3^+ foi de produzir os radicais CH_3 e CF_3 *in situ* e de utilizar métodos de coincidência TPEPICO para selecionar os íons CH_3^+ e CF_3^+ em seus estados vibracionalmente excitados. Os resultados apresentados nesta tese consistem na primeira etapa, que corresponde em determinar quais são os estados dos cátions que podemos produzir de maneira seletiva para a realização dos subseqüentes estudos de suas reatividades. Um outro objetivo, concernente a uma análise mais fundamental, é conhecer a espectroscopia destes cátions, uma vez que a espectroscopia destas espécies excitadas é ainda muito pouco explorada.

O estudo espectroscópico do cátion CF_3^+ fez parte do projeto de pós-doutorado da Dr. Heloïse Soldi-Lose, da linha de radiação DESIRS no síncrotron SOLEIL. Participamos deste projeto devido a grande colaboração no estudo da fotoionização de radicais entre o grupo de pesquisa da linha DESIRS do Síncrotron SOLEIL com o grupo do Dr. Christian Alcaraz (um dos orientadores desta tese pela Université Paris Sus XI) do *Laboratoire de Physique Chimie da Université Paris Sud XI* em Orsay e pesquisador associada da linha DESIRS. Apresentamos os resultados desses estudos nesta tese, pois tivemos um grande interesse neste radical devido a "suposta" semelhança com o CH_3 . Utilizo a palavra suposta pois na realidade estes dois radicais possuem características espectroscópicas bem diferentes devido a diferença em suas geometrias entre os estados da espécie neutra e da iônica, que serão melhor apreciadas no capítulo 2.

O estudo experimental envolvendo radicais moleculares [14], em geral, são muito limitados. A falta de dados experimentais ocorre primeiramente devido a grande dificuldade na produção dos radicais e também devido ao fato destes radicais serem espécies muito reativas. Assim, além da motivação de fornecer dados experimentais para modelos ionosféricos, este trabalho possui também um interesse de caráter fundamental no estudo da fotoionização de espécies radicais.

Estudos complementares envolvendo a espectroscopia rotacional do cátion CH_3^+ com a utilização da técnica de ionização por campo pulsado (PFI-ZEKE) foram realizados com intuito de confirmar as interpretações em relação ao estados vibracionalmente populados

do cátion, obtidos pela utilização da técnica TPEPICO. A ambição inicial deste estudo era obter espectros rotacionais dos estados vibracionalmente excitados do CH_3^+ , uma vez que já foram obtidos espectros com resolução rotacional do seu estado vibracional fundamental [1–3]. Para estes fins participei da construção de um espectrômetro PFI-ZEKE. Parte do trabalho realizado nesta tese foi dedicado então a construção e otimização deste espectrômetro à partir da utilização de uma molécula já bem estudada por esta técnica, no caso o NO [15–21]. Este espectrômetro está agora disponibilizado a comunidade científica no Centro de Laser da *Université Paris Sud XI*, em Orsay na França [22].

O interesse de estudar o sistema O^+ (^4S , ^2D , ^2P) com o CH_4 se deve principalmente a um debate bem recente sobre a importância das espécies de oxigênio na química da ionosfera de Titan [23]. De acordo com estas discussões, a química do oxigênio em Titan é iniciada graças a cátions O^+ que são injetados em Titan pelo Satélite Enceladus de Saturno, o que foi confirmado pela observação de um fluxo de O^+ pelo espectrômetro Cassini [24]. O processo de transferência de carga do cátion O^+ com as moléculas dominantes em Titan, o N_2 e CH_4 , produz o oxigênio atômico neutro que poderia ser o ponto de partida para a química do oxigênio neutro na atmosfera de Titan. Assim, é muito importante realizar um estudo de caracterização da reação do cation O^+ com as espécies mais abundantes de Titan, no caso N_2 e CH_4 . Para a produção do cátion O^+ selecionado nos estados ^4S , ^2D e ^2P , optamos pela utilização do processo de fotoionização dissociativa da molécula O_2 juntamente com a técnica de coincidência TPEPICO.

Estudos sobre a reação do cation O^+ selecionado nos estados ^4S , ^2D e ^2P com N_2 foram realizados por Li et al. [4]. Mas com o metano somente foram realizados estudos envolvendo o estado fundamental ^4S do cátion O^+ com o metano [5], como também com outros alcanos [6], sendo estes realizados em diferentes energias de colisões. Neste trabalho temos como ambição determinar a seção de choque absoluta da reação do $\text{O}^+(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ com o CH_4 , na mesma gama de energia de colisões realizadas por Levandier et al. [5].

Estudos da reação $\text{N}^+(^3\text{P})$ com as moléculas C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 foram realizados em trabalho de colaboração com o Instituto de Físico-Química J. Heyrovský (*Academy of Sciences of the Czech Republic*) em Praga, na República Checa. Este estudo consistiu da determinação de constantes de velocidade de reação e de razões dos produtos produzidos por esta reação pela utilização da técnica de tubo de fluxo de íons selecionados (*selected ion flow tube technique*, SIFT, em inglês). Para isto foi utilizado uma montagem SIFT comercial

alocada no Instituto de Físico-Química J. Heyrovský. As motivações deste trabalho se basearam primeiramente na importância destas reações para a química da ionosfera de Titan como também teve uma motivação especial em mostrar que este tipo de estudo pode ser realizado em um aparato experimental do tipo SIFT comercial.

Para melhor situar o leitor farei um breve síntese de como será organizado este manuscrito com os respectivos capítulos e conteúdos gerais de cada estudo realizado nesta tese :

- **Capítulo 2** : Este capítulo é destinado a caracterização dos níveis de energias vibracionais dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ pela fotoionização dos radicais CH_3 e CF_3 , respectivamente [25]. As etapas constituintes deste trabalho são :
 - Produção dos radicais pela técnica de pirólise rápida ;
 - Fotoionização direta do radical pela radiação VUV sintonizável síncrotron ;
 - Espectroscopia dos cátions pela utilização da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de limiar TPES (*Threshold PhotoElectron Spectroscopy* em inglês) ;
 - Análise dos espectros obtidos.
- **Capítulo 3** : Este capítulo é destinado a caracterização dos níveis de energias rovibracionais dos cátions CH_3^+ e NO^+ pela técnica de espectroscopia de ionização por campo elétrico pulsado PFI-ZEKE (*Pulsed Field Ionization-Zero Kinetic Energy* em inglês). As etapas constituintes deste trabalho são :
 - Estudo e construção de um espectrômetro PFI-ZEKE ;
 - Produção dos radicais pela técnica de pirólise rápida ;
 - A fotoexcitação dos radicais pela utilização da radiação VUV laser sintonizável ;
 - Espectroscopia dos cátions pela utilização da técnica PFI-ZEKE ;
 - Análise dos espectros obtidos.
- **Capítulo 4** : Este capítulo é destinado ao estudo da reação do íon O^+ selecionado nos estados ^4S , ^2D , ^2P com a molécula CH_4 . As etapas constituintes deste estudo são :
 - Produção do íon O^+ selecionado em energia interna pela utilização da fotoionização dissociativa da molécula de O_2 pela radiação VUV sincronizável síncrotron juntamente com técnica de coincidência TPEPICO ;
 - Reação com a molécula CH_4 pela utilização da montagem experimental CERISES (*Collision Et Réaction d'Ions Sélectionnés par Electron de Seuil*) ;

-
- Determinação das seções de choque absolutas e da distribuição de velocidades dos produtos da reação.
 - **Capítulo 5** : Este capítulo é destinado ao estudo da reação $N^+(^3P)$ com as moléculas de propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6) e propino (C_3H_4) [26]. Neste capítulo será apresentado uma breve introdução das motivações seguido de uma descrição experimental. A parte de análise e discussão dos resultados será apresentada no artigo aceito para publicação no *The Journal of Physical Chemistry A* no ano de 2011 que estará anexado neste capítulo. As etapas deste trabalho consistiram :
 - Da produção do íon N^+ selecionado no estado 3P pela utilização da descarga de microondas aplicada a um fluxo de N_2 imerso em He ;
 - Reação com as moléculas C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 pela utilização da montagem experimental SIFT instalada Instituto de Físico-Química J. Heyrovský em Dolejskova, Praga na República Checa.

Durante o período da realização da minha tese, realizei alguns trabalhos em colaborações sobre o tema de radicais, como :

- Determinação da seção de choque absoluta de fotoionização do radical metil [27]. Este trabalho é um dos temas da tese de Beranger Gans orientado pela Prof. Dolores Gauyacq do *Laboratoire de Photophysique Moleculaire da Université Paris Sud XI* em Orsay, França e consistiu de experiências complementares utilizando a radiação VUV síncrotron e a radiação VUV laser.
- Espectroscopia de fotoelétrons e limiar do cyclopropenylidene ($c-C_3H_2$), do chlorocyclopropenylidene ($c-C_3HCl$), do radical propargyl (H_2CCCH) e bromopropargyl (C_3H_2Br) [28,29]. Estes estudos fazem parte da tese de Patrick Hemberger orientado pelo Prof. Ingo Fisher do *Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Würzburg*, em Würzburg, Alemanha.

Os resultados ilustrados no capítulo 2 sobre a fotoionização do radical metila e os resultados apresentados no capítulo 5 foram publicados no *Journal of Physical Chemistry A* [25, 26]. Os resultados apresentados no capítulo 2 sobre a fotoionização do radical trifluorometil e os resultados apresentados nos capítulos 3 e 4 estão em etapa de redação para futuras submissões.

Capítulo 2

Espectroscopia de foto-elétrons de limiar dos radicais metil e trifluorometil

Este capítulo é destinado a caracterização vibrônica do cátion metil CH_3^+ e seus isotômeros deuterados, e do cátion trifluorometil CF_3^+ , em um intervalo de energia de 9.7 eV à 10.4 eV para o cátion metil e 8.5 à 12.4 eV para o cátion trifluorometil. Este trabalho consistiu de medidas envolvendo a utilização da radiação VUV do síncrotron SOLEIL, Saint Aubin, França, e também fazendo uso da técnica de espectroscopia do fotoelétrons de limiar (TPES).

No decorrer deste capítulo serão apresentados as técnicas experimentais para obtenção dos radicais e de seus espectros de foto-elétrons de limiar, estando organizado da seguinte maneira : Primeiramente farei uma breve introdução sobre os estudos espectroscópicos realizados sobre os cátions CH_3^+ e CF_3^+ . Posteriormente farei uma descrição das técnicas e dos aparatos experimentais utilizados para a realização deste estudo. E finalizarei com a discussão dos resultados seguido de uma breve conclusão.

A. Introdução

Neste trabalho realizaremos um estudo de fotoionização dos radicais CH_3 e CF_3 . Temos que no caso da fotoionização do radical metil $\text{CH}_3X^2A_2'' \rightarrow \text{CH}_3^+X^1A_1'$, tanto o estado eletrônico fundamental do neutro quanto o do cátion apresentam uma simetria planar,

pertencendo ao grupo de simetria D_{3h} [30]. Já para a fotoionização do radical trifluorometil, $CF_3X^2A_2 \rightarrow CF_3^+X^1A'_1$, diferentemente do caso do radical metil, temos que o estado eletrônico fundamental do neutro possui geometria não-planar pertencendo ao grupo de simetria C_{3v} e o estado eletrônico fundamental do respectivo cátion possui a geometria planar, pertencendo ao grupo de geometria D_{3h} [31].

Embora o estado eletrônico fundamental do cátion metil seja bem estudado, muitas frequências vibracionais do CH_3^+ e de seus isotopômeros deuterados ainda não foram experimentalmente determinadas. Apesar de existirem valores obtidos com alta precisão ($< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, ou seja, $< 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$) reportados através de experimentos de espectroscopia infravermelha de alta resolução, referentes ao modo de vibração de alongamento simétrico CH (ν_1^+ para CH_2D^+ e CHD_2^+ [32]) e para o modo de vibração de alongamento antisimétrico CH (ν_3^+ para CH_3^+ [33–35] e ν_5^+ para CH_2D^+ [32]), somente resultados com baixa resolução foram obtidos para o modo de vibração de flexão simétrica fora do plano OPLA (*out-of-plane bending mode* em inglês), ou como é conhecido modo de vibração guarda-chuva (*umbrella* em inglês) [36–39].

Koenig *et al.* e Dyke *et al.* determinaram as frequências de vibração do modo guarda-chuva ν_2^+ e $2\nu_2^+$ para o CH_3^+ [36–38] e CD_3^+ [38] com resolução entre 15-20 meV ($120\text{-}161 \text{ cm}^{-1}$) pela técnica de espectroscopia de foto-elétron PES. Liu *et al.* determinaram as frequências de vibração de flexão fora do plano, simétrica ν_2^+ e antisimétrica ν_4^+ , para o CH_3^+ em um trabalho de espectroscopia de imagens de par de íons (IPIS - *Ion Pair Imaging Spectroscopy*) $CH_3^+ - Cl^-$ do cloreto de metil [39, 40]. Apesar da superposição das bandas fundamentais ν_2^+ e ν_4^+ , e pelo fato de terem considerado somente a constante rotacional B, eles afirmaram obter um valor surpreendentemente baixo para a incerteza de suas medidas de 7 cm^{-1} .

Devido ao fato da grande mudança de geometria entre o radical CF_3 e seu respectivo cátion, existe uma grande dificuldade na determinação de sua energia de ionização adiabática [31, 41, 42]. Graças a essa grande diferença de geometria, temos que a ionização vertical do radical CF_3 produz o cátion CF_3^+ excitado com até 20 quanta de excitação no modo de vibração OPLA (ν_2^+) [41].

Lifshitz e Chupka [31] realizaram um estudo de fotoionização direta do radical CF_3 , o que acreditamos ser o único estudo de ionização direta em fase gasosa. Este estudo consistiu da fotoionização VUV do radical CF_3 à partir da utilização de uma lâmpada de descarga

de mercúrio juntamente com um monocromador VUV e de um espectrômetro de massa de seção magnética (*magnetic-sector mass spectrometer* em inglês). Lifshitz e Chupka obtiveram a curva de produção do CF_3^+ (*ion yield*) e obtiveram um valor para a energia de ionização adiabática de 9.25 ± 0.04 eV. Foi obtido também a frequência de vibração do modo simétrico OPLA do CF_3^+ , ν_2^+ de 830 cm^{-1} .

A motivações para o estudo espectroscópico do cátion metil foram as seguintes :

- Melhorar a resolução, comparadas a estudos realizados com a técnica de PES ;
- Determinar os termos de energia vibracionais fundamentais para algumas das espécies isotopômeras ;
- Caracterizar os possíveis desvios da ionização direta ;
- Mostrar que a técnica de TPEPICO pode ser usada para produzir o cátion metil selecionado em energia interna.

Para o CF_3^+ a motivação é de realizar o primeiro estudo experimental de espectroscopia de foto-elétron de limiar, via ionização direta do radical CF_3 , e caracterizar os níveis vibracionais populados a partir desta técnica. E, conseqüentemente, tentar estimar experimentalmente a energia de ionização adiabática do CF_3 .

B. Técnicas Experimentais

B.1 Fotoionização

Para os estudos que serão apresentados neste capítulo, as espécies iônicas CH_3^+ e CF_3^+ foram criadas através do processo de fotoionização dos radicais CH_3 e CF_3 . No processo de fotoionização temos que a molécula AB absorve um fóton de energia $h\nu$ igual ou superior a energia de ionização EI desta molécula e conseqüentemente teremos :



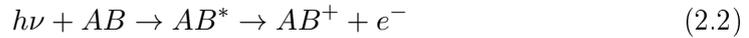
onde AB^+ é a espécie iônica e e^- o elétron ejetado (foto-elétron).

O tempo necessário para que o elétron seja ejetado da molécula em um processo de ionização (10^{-15} s) é muito menor que o tempo necessário para a molécula efetuar uma vibração ou rotação (10^{-13} s). Assim podemos considerar que durante o processo de ionização os núcleos permanecem em repouso, ou seja, que a distância internuclear permanece

constante durante a "transição". Assim, em um diagrama de energia potencial, essas transições ocorrem "verticalmente" sendo a intensidade destas transições proporcionais ao quadrado da superposição das funções de onda vibracionais do estado eletrônico do neutro e do cátion. Esta aproximação é o chamado princípio de Franck-Condon. [43]. Quando o estado eletrônico dos dois estados envolvidos na transição possuem a mesma geometria, teremos que estes fatores de Franck-Condon se aproximarão de um valor unitário para transições entre estados que possuem o mesmo número quântico vibracional ($v_{final} = v_{inicial}$). Para o caso em que haja uma diferença considerável entre a geometria do estado eletrônico do neutro e do cátion, os fatores de Franck-Condon das transições entre um determinado estado do neutro $v_{inicial}$ será diferente de zero para uma larga distribuição de estados vibracionais (v_{final}) do cátion.

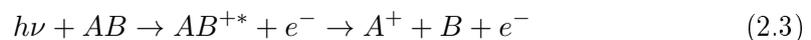
Apesar de estarmos interessados no processo de fotoionização direta dos radicais CH_3 e CF_3 , existem dois outros processos muito importantes que podem influenciar no estudo apresentado neste capítulo :

- **Processo de autoionização** : Este processo possibilita a criação dos cátions via ionização indireta. Ele consiste do decaimento espontâneo de estados "super excitados"(estados de Rydberg) (AB^*) do radical via ejeção de um elétron, ou seja :



Na figura 2.1 está ilustrado um esquema dos níveis de energia do Ar (Argônio) e do Ar^+ . Sabemos que na região entre os dois primeiros estados eletrônico do cátion Ar^+ ($^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$) existem estados autoionizantes. No exemplo ilustrado nesta figura, temos que após a excitação do Ar, devido a absorção de um fóton de energia $h\nu$, o átomo decai para o estado $^2P_{3/2}$ do cátion emitindo um elétron cuja a energia cinética corresponde a diferença de energia entre o estado eletrônico excitado do Ar no qual ele se encontrava e o estado eletrônico do cátion para o qual este decai.

- **Processo de fotoionização dissociativa** : No processo de fotoionização dissociativa a molécula é fotoionizada e se encontra em um estado instável (AB^{+*}) e dissocia-se em uma espécie iônica A^+ e uma neutra B



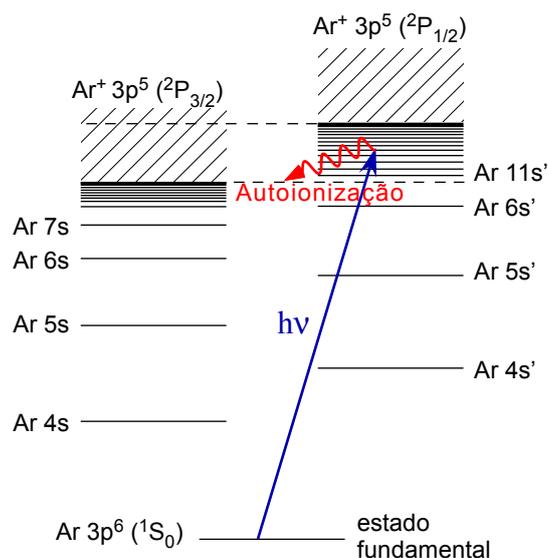


Figura 2.1 - Esquema dos níveis de energia do Ar e do Ar⁺ e do processo de autoionização.

Este processo é também muito importante no estudo apresentado neste capítulo no que diz respeito a escolha da molécula precursora para a produção do radical. Como já mencionado anteriormente, a espectroscopia apresentada neste capítulo se baseia no processo de fotoionização direta do neutro, assim, caso esse cátion seja produzido por processo de fotoionização dissociativa da molécula precursora comprometerá os resultados obtidos.

A maneira pela qual esses dois processos influenciaram positivamente ou negativamente neste estudo ficará mais clara no decorrer da leitura deste capítulo.

As fontes de radiação VUV utilizadas para o estudo de espectroscopia de foto-elétron são as lâmpadas de descarga elétrica (He, Ne), laser VUV e a radiação síncrotron VUV. A fonte de fotoionização utilizada nos estudos apresentados neste capítulo foi a radiação VUV síncrotron e será melhor apresentada na seção C.1.

B.2 Produção do radical

Radicais, ou como também chamados radicais livres, são moléculas que possuem elétrons desemparelhados em sua camada de valência. Essas espécies tendem, em geral, a serem muito instáveis e, conseqüentemente, muito reativas.

A produção de radicais pode ocorrer das seguintes maneiras :

- **Fragmentação de uma molécula estável** : Fornece-se energia suficiente para que se quebre uma ou duas ligações químicas obtendo-se um ou mais espécies radicais desta reação ;
- **Reações bimoleculares entre radicais e espécies estáveis.**

Neste trabalho estamos interessados na produção dos radicais a partir da termofragmentação de uma molécula estável a partir da utilização da técnica de pirólise rápida, ou em inglês, *flash pyrolysis*, que consiste da produção do radical a partir da termodissociação de uma molécula precursora orgânica em um jato molecular supersônico.

Esta técnica tem a vantagem de uma **alta seletividade** química, fornecendo uma produção "limpa" do radical, ou seja, ela tende a quebrar uma ou duas ligações químicas evitando uma grande diversidade de espécies geradas. Possui a vantagem também de uma **alta eficiência na produção de radicais** (10^{14} cm^{-3}) [44]. E tem a característica da **produção do radical com uma grande distribuição de energia interna**. Como não estamos necessariamente procurando obter radicais a temperaturas muito baixas, esta técnica se mostrou muito adequada às ambições do trabalho realizado nesta tese.

Existem também outros métodos de produção de radicais, como a fotólise e a descarga elétrica. Essas duas fontes também são muito eficazes na produção de radicais. A fotólise tem a vantagem da possibilidade da produção de radicais com grande seletividade a baixas temperaturas rotacionais, da ordem de 40K [2]. A técnica de descarga também pode-se obter temperaturas baixas da ordem de 30K [45,46], mas esta técnica não possui nenhuma seletividade na produção do radical, possuindo a desvantagem da existência de processos competitivos a produção do radical como a ionização e forte excitação do precursor.

B.3 Técnicas espectroscópicas para a análise energética do cátion

Uma técnica muito utilizada para a espectroscopia do cátion é a espectroscopia do foto-elétron (PES). Esta técnica consiste na análise das energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados de um átomo ou molécula após o processo de fotoionização com a utilização de um fóton de energia fixa. No processo de fotoionização, caso a energia do fóton seja superior a energia de ionização (EI=energia de ligação do último elétron de valência), temos que parte da energia do fóton será para produção do cátion, no seu estado fundamental ou em um estado excitado, e a energia excedente será transferida ao foto-elétron sob a forma de

energia cinética, ou seja :

$$E_{int(M)} + h\nu = E_{int(M^+)} + E_{cinet(e^-)} + EI \quad (2.4)$$

onde $E_{int(M)}$ e $E_{int(M^+)}$ são as energias interna da molécula e do cátion (eletrônica, vibracional, rotacional), respectivamente ; $h\nu$ a energia do fóton, EI a energia de ionização da molécula e $E_{cinet(e^-)}$ a energia cinética do elétron ejetado.

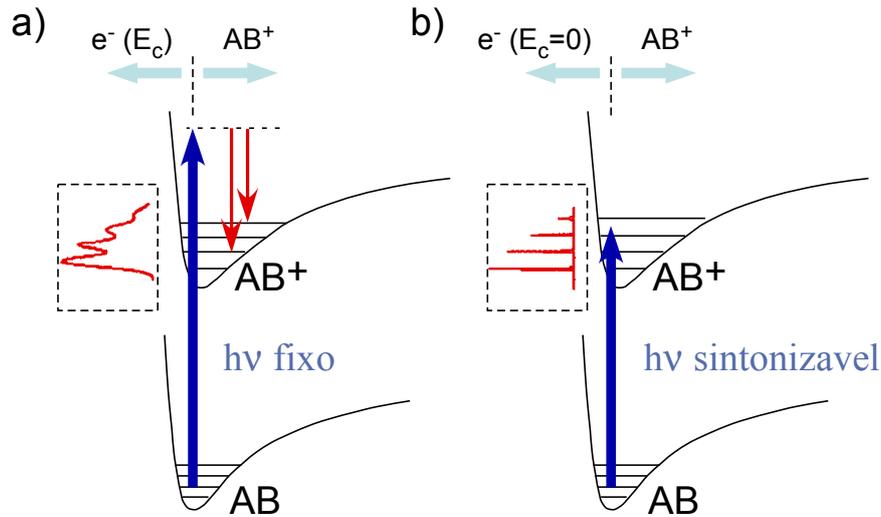


Figura 2.2 - Esquema ilustrativo simplificado das técnicas de (a) espectroscopia de foto-elétrons PES e de (b) espectroscopia de foto-elétrons de limiar TPES.

Assim, a partir da análise energética dos foto-elétrons emitidos no processo de foto-ionização direta, e conhecendo os níveis de energia interna da molécula neutra, pode-se obter informações sobre os níveis energéticos do cátion. Esta técnica é conhecida como espectroscopia do foto-elétron, ou em inglês *PhotoElectron Spectroscopy* (PES) (esquema ilustrado na figura 2.2 (a)).

Um das fontes de radiação VUV muito utilizada no estudo de espectroscopia do foto-elétrons são as lâmpadas de descarga de He e Ne [38, 47–49]. Essas fontes possuem a possibilidade de serem monocromáticas, com a utilização de um monocromador ou de um filtro. A lâmpada de He nos permite obter majoritariamente fótons com energia de 21.22 eV devido a sua ressonância HeI. Já a lâmpada de Ne, também muito utilizada, tem suas emissões mais intensas em 26.88141 e 26.9110 eV (NeII) e 16.88482 eV (NeI α), sendo necessário o uso de filtros ou monocromadores para se obter a pureza espectral.

Muitos avanços foram obtidos no decorrer dos últimos anos em termos de resolução da radiação e de analisadores de energia dos foto-elétrons. Mesmo assim a resolução da medida da energia cinética do foto-elétrons limita a resolução em torno de 10 meV (80 cm^{-1}) [50].

Este cenário foi modificado quando inferiu-se que, ao invés de utilizar a energia do fóton fixa e medir a distribuição de energias cinéticas dos foto-elétrons (PES), utiliza-se a energia do fóton sintonizável e detecta-se somente os fotoelétron de energia cinética zero, o que vamos chamar daqui por diante de foto-elétrons de limiar (ou em inglês *threshold photoelectron*- TPE). Esses foto-elétrons são nomeados desta forma pois a cada limiar de um estado do cátion teremos foto-elétrons emitidos com energia cinética nula. Consequentemente um espectro de foto-elétrons de energia cinética nula corresponderá a um espectro de limiar de ionização em função da energia do fóton (ver figura 2.2 (b)). Esta técnica é conhecida como espectroscopia do foto-elétrons de limiar, ou em inglês *Threshold PhotoElectron Spectroscopy* TPES.

Devido a maior sensibilidade de detecção de fotoelétrons de energia cinética nula aumenta-se a resolução de detecção para até 1 meV (8 cm^{-1}). Em geral esta técnica é muito utilizada juntamente com a radiação VUV síncrotron fornecendo uma resolução final de até 1 meV (8 cm^{-1}), mas no estudo de radicais a resolução mais comumente obtida se encontra entre 5 e 10 meV ($40\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$) [28, 29]. Esta técnica foi utilizada para o estudo da espectroscopia vibracional dos radicais metil e trifluorometil, e seus resultados serão discutidos no presente capítulo.

Uma importante diferença entre essas duas técnicas repousa no fato que em uma é utilizada uma fonte fixa de radiação VUV (figura 2.2(a)), enquanto na outra uma fonte de radiação VUV sintonizável é utilizada (figura 2.2(b)). Este fato é muito importante em relação as possíveis intensidades medidas por uma técnica ou por outra. Sabemos que durante o processo de fotoionização podemos também ter simultaneamente processos de autoionização. Assim por utilizarmos uma fonte de radiação VUV sintonizável, é possível aceder a um maior número de estados autoionizantes que podem contribuir para o espectro TPE caso sejam autoionizações ressonantes, ou seja, $E_{cinet(e^-)} = 0$. Estas possíveis contribuições no espectro TPE destes estados autoionizantes faz com que o modelo da aproximação de Franck-Condon não seja mais apropriado para a descrição deste espectro.

Apesar da técnica de TPES ser uma técnica com um grande poder de resolução, esta

resolução não é suficiente para obter informações sobre os níveis rotacionais do cátion.

A discriminação energética dos foto-elétrons ou foto-íons pode ser realizada pela técnica de discriminação temporal ou discriminação geométrica. Neste trabalho para obter os espectros de foto-elétrons de limiar fizemos uso da técnica de coincidência entre foto-íons e foto-elétrons de limiar, ou, em inglês, *Threshold PhotoElectron PhotoIon COincidence-TPEPICO*. E, para isto, utilizamos dois detectores que operam em modo de coincidência : um detector por tempo de voo (TOF - *time of flight* em inglês) e um detector de imagens de vetores de velocidades (VMI - *velocity map imaging* em inglês).

B..3.1 TOF

Os detectores de tempo de voo são baseados no princípio de dispersão no tempo de partículas carregadas, que sofrem aceleração devido a um campo aplicado na região de sua criação e que posteriormente percorrem uma distância L livre de influência de campo elétrico até a sua detecção. Temos que, de maneira simplificada, todos os íons criados recebem uma mesma quantidade de energia, conseqüentemente a velocidade dos íons no percurso livre da influência do campo elétrico é proporcional a razão entre sua carga e massa $(m/q)^{-1}$. Assim, quanto maior a razão m/q maior será o tempo que ela levará para ser detectada. Esta técnica nos permite assim discriminar os íons pela sua razão m/q .

O espectrômetro de massa por tempo de voo utilizado neste trabalho é baseado no espectrômetro de massa desenvolvido por Wiley e MacLaren [51], o qual fornece uma condição de focalização capaz de fazer com que o tempo de chegada da partícula carregada no detector seja independente do ponto que ela seja criada, resultando em uma melhor resolução temporal.

B..3.2 VMI

No estudo realizado neste capítulo foi utilizada a técnica de discriminação geométrica a partir da técnica de imagens de vetores de velocidade VMI, implementado por Eppink e Parker em 1997 [52]. Temos que em um evento de fotoionização ou de fotoionização dissociativa, dois fragmentos serão formados e ejetados na mesma direção mais em sentidos opostos. Se produzirmos um segundo evento com as mesmas condições, dois outros fragmentos serão formados em uma nova direção e assim por diante. A partir de um dado número de eventos teremos então uma esfera 3D de vetores de velocidades associados a

estes n eventos, a chamada esfera de Newton do processo. O aparato proposto por Eppink e Parker [52] consiste de projetar esta esfera de Newton em um detector 2D sensível em posição (*Position Sensitive Detector* - PSD)¹ com a utilização de uma lente eletrostática composta por três eletrodos abertos. Com a utilização deste sistema é possível focalizar todas as partículas carregadas (íons ou elétrons) com as mesmas velocidades vetoriais iniciais em um mesmo ponto do PSD independente de onde a partícula seja criada na fonte de ionização.

Figura 2.3 - Simulação do aparato VMI desenvolvido por Eppink e Parker (imagem retirada do artigo de Eppink e Parker [52]). Nesta figura esta representada a simulação de três pontos de interação ($\Delta y=3\text{mm}$) onde em cada um dos três pontos 8 íons são formados com 1 eV de energia cinética e espaçados entre si de um ângulo de 45° [52]. Em (a) temos a visualização completa da simulação, em (b) e (c) uma ampliação dos três pontos de interação e em (d) trajetória dos íons no ponto de focalização, onde (1) representa as ejeções com 0° e 180° (direção x), (2) com 45° e 135° e (3) com 90° (direção y). Sendo os valores da dispersão no ponto de focalização (Δy) para (1), (2) e (3) de 0.60, 0.41 e 0.088, respectivamente.

Na figura 2.3 (retirada do artigo de Eppink e Parker [52]) está ilustrada a simulação da focalização das partículas neste aparato, onde podemos verificar a grande eficiência da focalização deste sistema. Um fator muito importante para que tenhamos este efeito VMI se encontra na razão entre o potencial utilizado nos eletrodos extrator e repulsor (V_{Ext}/V_{Rep}), cujas funções são de extrair e repelir os foto-elétrons para o detector PSD, respectivamente. O valor ótimo para esta razão encontrado por Eppink e Parker para o

1. Daqui para frente vou me referir ao detector sensível em posição pela abreviação PSD.

seu aparato foi de 0.71.

Para se obter informações sobre a distribuição de energia cinética e angular das partículas a partir da projeção 2D dos vetores de velocidade, é necessário reconstruir a imagem inicial 3D. Estas imagens são obtidas a partir de métodos de inversões de imagem, como a transformada de Abel, os métodos Basex e pBasex [53–55](ver mais a frente a figura 2.9).

C. Experimental

Nesta seção descreverei cada etapa experimental do trabalho, desde a criação do radical a espectroscopia do cátion. As etapas experimentais do trabalho descrito neste seção consistem :

- Da produção dos radicais metil e trifluorometil em um jato molecular supersônico contínuo, utilizando à técnica de pirólise rápida [44] ;
- Da fotoionização VUV na região entre 8 – 14 eV destes radicais com a utilização da radiação VUV síncrotron ;
- Da espectroscopia dos respectivos cátion a partir de técnicas de espectroscopia dos foto-elétrons de limiar TPES.

C..1 Radiação Síncrotron

Um primeiro desafio do estudo dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ a partir da fotoionização dos respectivos radicais, é a grande dificuldade de produzir este cátion em quantidades significativas. Esta dificuldade pode estar relacionada a dois fatores :

- A baixa produção das espécies radicais ;
- Ao fluxo de fótons.

Apesar da técnica de produção de radical utilizada neste trabalho possuir uma alta eficiência, ainda assim a quantidade de radicais produzidos por esta é pequena. Consequentemente, faz-se necessário obter o maior aproveitamento possível das espécies já criadas com a utilização da radiação VUV com um alto fluxo de fótons.

A necessidade de alto fluxo de fótons, juntamente com a necessidade de alta sintonizabilidade da radiação, faz com que a fonte de radiação VUV síncrotron seja um excelente instrumento para o estudo dessas espécies. A radiação síncrotron tem a vantagem de produzir um espectro de radiação contínuo em uma grande gama de energia. Esta radiação

é emitida por elétrons relativísticos acelerados em um anel de armazenamento. Sempre que estes elétrons sofrem um desvio, devido a aplicação de fortes campos magnéticos, uma radiação é emitida em forma de um cone estreito na direção tangente à trajetória circular da partícula. A potência total irradiada pelos elétrons é proporcional a E_c^4/R^2 , onde E_c é a energia cinética dos elétrons e R o raio do anel de armazenamento.

As experiências realizadas nesta tese com a utilização da radiação síncrotron foram realizadas no síncrotron de 3ª geração SOLEIL em Saint Aubin na França. Na figura 2.4 está representado um esquema do síncrotron SOLEIL, onde estão ilustrados as linhas de radiação que o compõem. As experiências realizadas para esta tese foram efetuadas na linha de radiação VUV DESIRS. O processo de aceleração dos elétrons no síncrotron SOLEIL consiste de três estágios :

- **Acelerador linear (LINAC)** : Inicialmente os elétrons são acelerados em um acelerador linear de 16 metros de comprimento onde eles adquirem uma energia cinética de 100 MeV (figura 2.4) ;
- **Acelerador circular intermediário (Booster)** : Após sofrerem um primeiro processo de aceleração no LINAC estes elétrons são injetados em um acelerador circular intermediário de 157 metros de circunferência onde eles adquirem uma energia cinética de 2.75 GeV (figura 2.4) ;
- **Anel de armazenamento de SOLEIL** : Estes elétrons são finalmente injetados no anel de armazenamento de SOLEIL de 354 metros de circunferência (figura 2.4).

C..1.1 Linha de Radiação VUV DESIRS

A linha DESIRS (*Dichroïsme et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron* ou em português Dicroísmo e Espectroscopia por Interação com a Radiação Síncrotron) [56–60] está em operação desde março de 2008 e é adaptada ao estudo da fotoionização de radicais, pois dispõe de um ondulator eletromagnético de **polarização variável** do tipo HU640, OPHELIE 2 [56], que a permite trabalhar na **gama de energia entre 5 - 40 eV**. O fluxo de fótons nesta gama de energia VUV em DESIRS é da ordem de 10^{12} fótons/s em uma banda passante de 0.1 %.

Onduladores são mecanismos de inserção que provocam movimentos senoidais ou quase senoidais nos elétrons relativísticos em um pequeno trecho do anel de armazenamento, devido a utilização de campos magnéticos periódicos. Como consequência destas oscilações

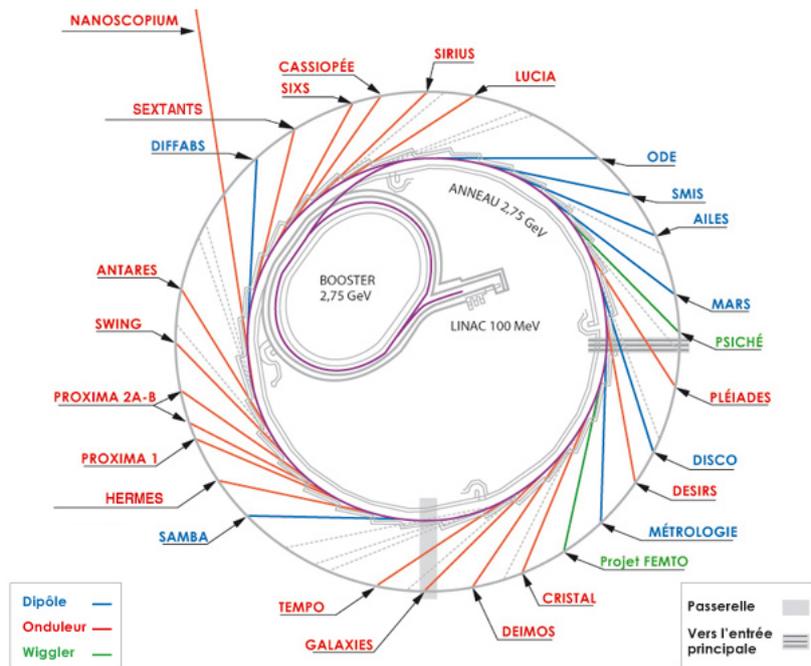


Figura 2.4 - Esquema do Síncrotron SOLEIL (figura retirada do site do síncrotron SOLEIL)

obtem-se um aumento considerável do fluxo da radiação emitida neste trecho. A radiação emitida por onduladores é uma radiação quase monocromática centrada na frequência ω selecionada e uma série de harmônicos desta ($2\omega, 3\omega, \dots$).

Para garantir a pureza espectral da radiação síncrotron, DESIRS dispõe de um monocromador de 6.65 metros de comprimento de incidência normal [59] fornecendo uma resolução de $E/\Delta E = 2.5 \times 10^5$ à 13 eV e 1.2×10^5 à 21 eV [7]. Porém, devido ao fato de que a segunda ordem da rede de difração do monocromador permite a passagem do segundo harmônico, faz-se necessário um filtro suplementar que elimine as ordens superiores indesejadas da radiação síncrotron. Por esta razão a linha DESIRS (ver figura 2.5) dispõe de um filtro de gás [57], que reduz por um fator superior a 10^5 o fluxo de fótons com energias iguais ou superiores a energia de ionização do gás utilizado. Por exemplo, no caso deste trabalho temos interesse em trabalhar na gama de energia de fóton entre 8.5 à 12.4 eV, a melhor escolha do gás utilizado no filtro à gás é o Ar que filtraria fótons com energias superiores à 15.75 eV. A pureza espectral e a grande resolução de DESIRS a faz adequada a estudos de espectroscopia molecular.

Neste trabalho, optamos por um compromisso entre resolução e fluxo de fótons. Maxi-

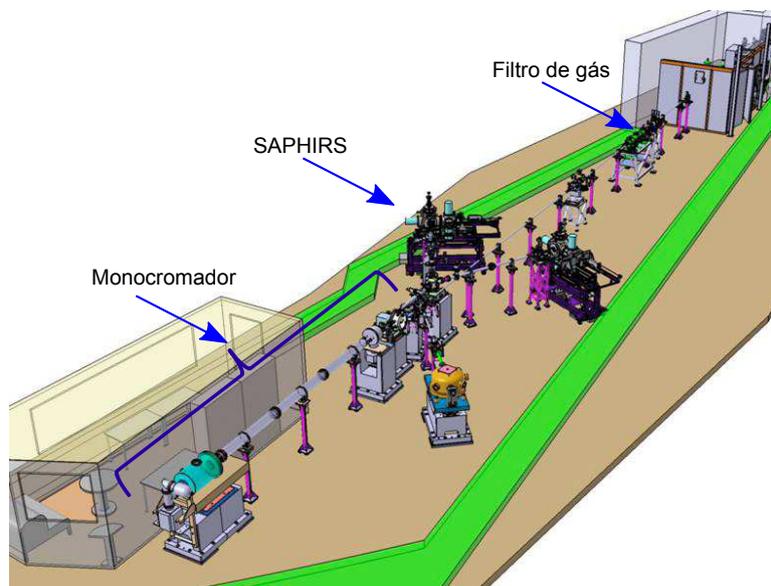


Figura 2.5 - Esquema da linha VUV DESIRS do síncrotron SOLEIL.

mizamos o fluxo, utilizando uma rede de difração de 200 ranhuras/mm com fendas de entrada e saída de no máximo $100 \mu\text{m}$ para obter uma resolução de fótons típica de 5 meV (40 cm^{-1}). Utilizamos Argônio no filtro à gás para remover fótons com energia superior à 15.75 eV , permitindo trabalhar no intervalo de energia do fóton entre $8 - 15.75 \text{ eV}$ com uma radiação de alta pureza espectral.

C..2 Fonte de Produção do Radical

A fonte de pirólise utilizada neste trabalho foi inspirada na fonte desenvolvida por Kohn *et al.* [44]. Para realizar a pirólise expandimos o gás contendo a molécula precursora (pura, ou em mistura com gás portador (Ar)) de maneira contínua através de um *nozzle* de diâmetro entre $50 - 100 \mu\text{m}$ em um tubo de SiC de 1 mm de diâmetro e de aproximadamente 3 cm de comprimento. Este tubo é interligado ao corpo metálico do jato molecular via uma peça de cerâmica com a função de o isolar eletricamente. Em uma pequena região deste tubo submetemos uma diferença de potencial fazendo com que haja uma corrente elétrica somente neste trecho do tubo de SiC (extremidade oposta à cerâmica, ver figura 2.6), causando um aquecimento nesta região que pode chegar a temperaturas entre $1000 - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Com intuito de evitar o superaquecimento dos eletrodos metálicos, a conexão entre o tubo de SiC e os eletrodos é intermediada por quatro pares de de "meia-lua" de SiC

de menor resistividade que o tubo. Um esquema da montagem experimental da fonte de pirólise está ilustrada na figura 2.6.

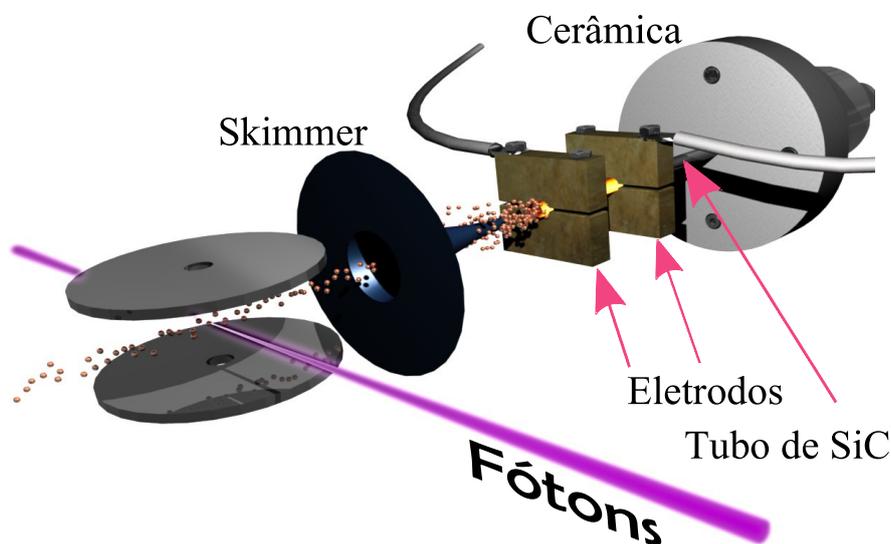


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da fonte de pirólise instalada na montagem experimental SAPHIRS em SOLEIL e na montagem experimental do CLUPS.

Esta fonte de radicais foi utilizada nos experimentos realizados no Síncrotron SOLEIL e no Centro de Laser da Université Paris Sud (CLUPS). Com a particularidade de que em SOLEIL trabalhamos em um regime de jato molecular contínuo com um *nozzle* de 50-100 μ m de diâmetro e no CLUPS em um regime pulsado a 10 Hz com um *nozzle* de 0.5-0.8 mm de diâmetro.

C..3 Montagem Experimental SAPHIRS

A montagem SAPHIRS (figura 2.7) foi desenvolvida para estudos de fotoionização por radiação síncrotron de espécies produzidas em um jato molecular [61]. Ela já foi utilizada para estudos de fotoionização de radicais produzidos pela técnica de pirólise rápida no antigo síncrotron francês LURE [62-64].

O aparato é composto de duas câmaras interligadas por um *skimmer* de 1 mm de diâmetro. Uma câmara é dedicada a expansão do jato molecular e a outra dedicada a interação da radiação síncrotron com a parte central do jato molecular (ver figura 2.7).

Estas duas câmaras podem ser isoladas entre si pela utilização de uma válvula mecânica localizada entre estas.

A captação da parte central do jato molecular é realizada através da manipulação espacial do jato molecular nos eixos x' , y' e z' ² (ver figura 2.8) por meio de um sistema motorizado de controle externo. O monitoramento visual do alinhamento do jato molecular em relação ao *skimmer* é realizado via duas câmeras localizadas na câmara do jato molecular.

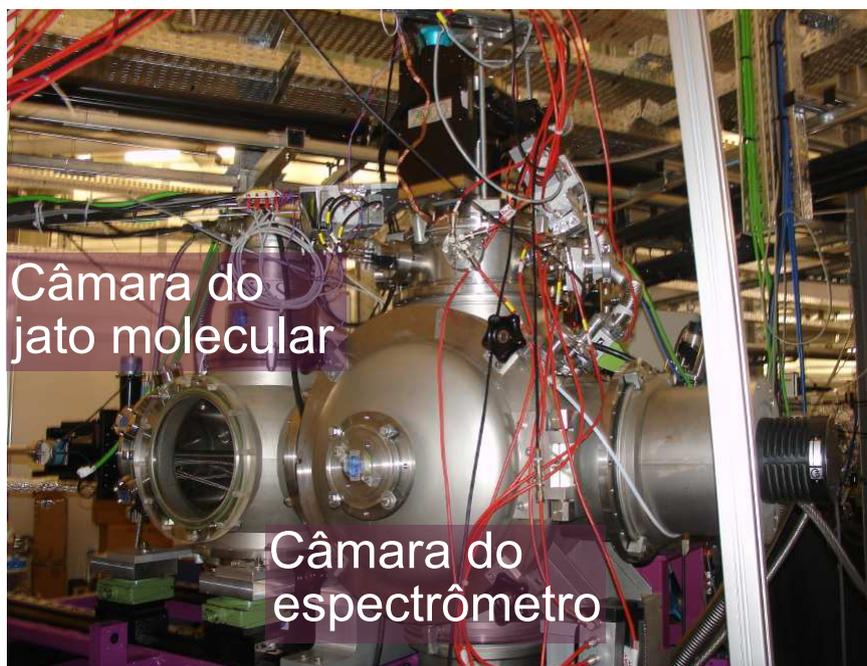


Figura 2.7 - Foto da montagem SAPHIRS em SOLEIL.

Espectros de coincidência entre foto-elétron – foto-íon são obtidos então com o espectrômetro DELICIOUS II [7,65], situado na câmara da interação da radiação com a matéria, esses espectros são a posteriori normalizados pelo fluxo de fótons que são registrados simultaneamente com a utilização de um fotodiodo AXUV100 da IRD localizada após a região de interação em SAPHIRS.

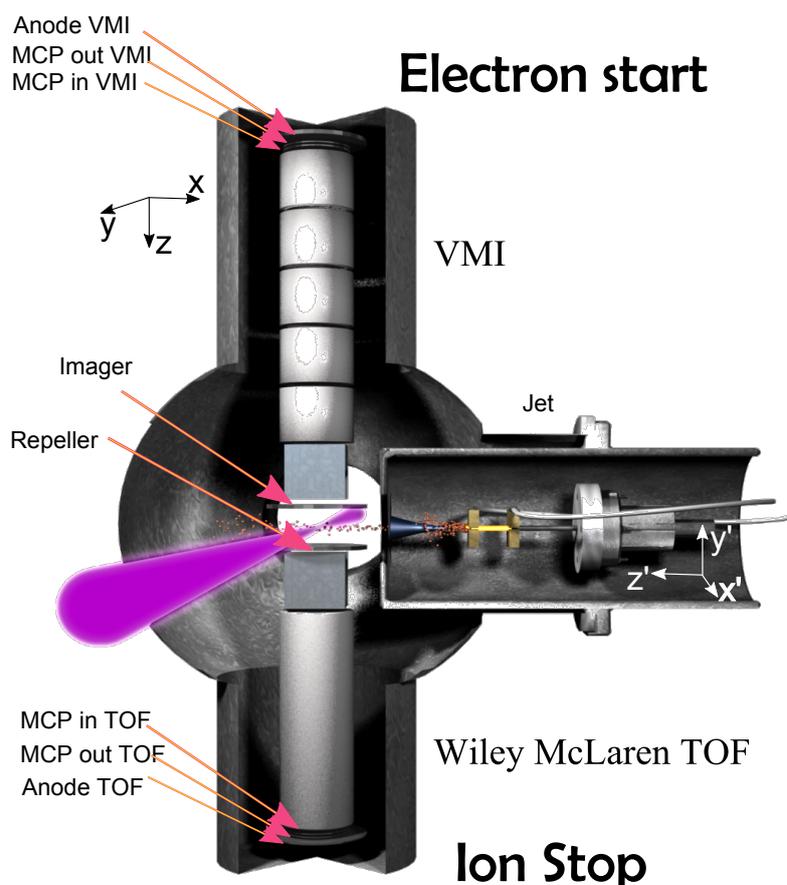


Figura 2.8 - Esquema da montagem SAPHIRS(jato molecular + fonte de pirólise + espectrômetro DELICIOUS II).

C..3.1 Espectrômetro e Análise

DELICIOUS II consiste de um espectrômetro com geometria cilíndrica composto de um detector de elétrons (ou íons) do tipo VMI [7,65] e de um espectrômetro TOF Wiley - McLaren [51]. O espectrômetro é magneticamente isolado por duas camadas de μ -metal e instalado no interior da câmara destinada ao espectrômetro em SAPHIRS (figura 2.8). Este espectrômetro foi idealizado e construído graças a equipe da linha DESIRS Laurent Nahon, Gustavo Garcia e Heloise Soldi-Lose.

A possibilidade de termos diferentes modos de operação em um mesmo aparato nos permite realizar, para uma mesma amostra, tipos diferentes e complementares de espectroscopia com maior praticidade, sem a necessidade de mudar de aparato experimental,

2. x' e y' direções perpendiculares ao eixo do jato molecular e z' = direção paralela ao eixo do jato molecular, como ilustrado no esquema representado na figura 2.8

economizando tempo destinado a modificação do aparato, ao alinhamento, etc.

- **Espectros de foto-elétrons de limiar** : Para a aquisição de espectros de foto-elétrons de limiar DELICIOUS II funciona com o VMI em modo de detecção de foto-elétrons. Registra-se imagens destes foto-elétrons no detector sensível em posição (PSD) em diferentes valores de energia dos fótons.

Temos que a equação que relaciona a energia cinética (E_c) dos foto-elétrons com a posição radial da imagem registrada no PSD é dada por [7] :

$$E_c = |q|V_{rep} \frac{R^2}{C^2}, \quad (2.5)$$

onde $|q|$ é o módulo da carga do elétron, V_{rep} o potencial da placa que tem a função de repelir os elétrons para VMI (ver figura 2.8) , R é a coordenada radial no detector e C uma constante de calibração que depende da geometria do aparato. Para o VMI de DELICIOUS II o valor efetivo desta constante é dada por $C = 41.29$ cm [7,65].

Um exemplo claro que mostra a relação da energia cinética dos foto-elétrons e de suas posições radiais no detector PSD está ilustrada na figura 2.9, que corresponde a uma imagem dos foto-elétrons obtida do Argônio à energia do fóton de 16 eV, onde podemos nitidamente diferenciar os dois círculos mais intensos (como indicado na figura) que correspondem aos foto-elétrons energéticos com energia cinética de 63 meV e 241 meV, associados aos dois estados eletrônicos $^2P_{3/2}$ (15.759 eV) e $^2P_{1/2}$ (15.937 eV) do cátion Ar^+ , respectivamente.

De acordo com a equação 2.5, verificamos que os foto-elétrons de limiar (os foto-elétrons de energia cinética nula) se situam no centro da imagem e que quanto maior o valor do potencial da placa repulsora V_{rep} menor será dispersão dos foto-elétrons e vice-versa. Para se obter uma melhor discriminação entre foto-elétrons de limiar e rápidos, e conseqüentemente uma melhor resolução, temos interesse em utilizar o menor valor possível para o potencial repulsor [7]. DELICIOUS II nos permite obter uma resolução de até 0.8 meV (6.4cm^{-1}). Temos que o tamanho do detector PSD (40 mm de diâmetro) limita a gama de energia cinética dos foto-elétrons detectados, por exemplo, para o caso em que utilizamos 500 V sobre a placa repulsora V_{rep} detectaremos somente foto-elétrons com energia cinética (E_{cinet}) igual ou inferior a 1 eV, enquanto que se utilizarmos $V_{rep} = 50$ V detectaremos somente foto-elétrons

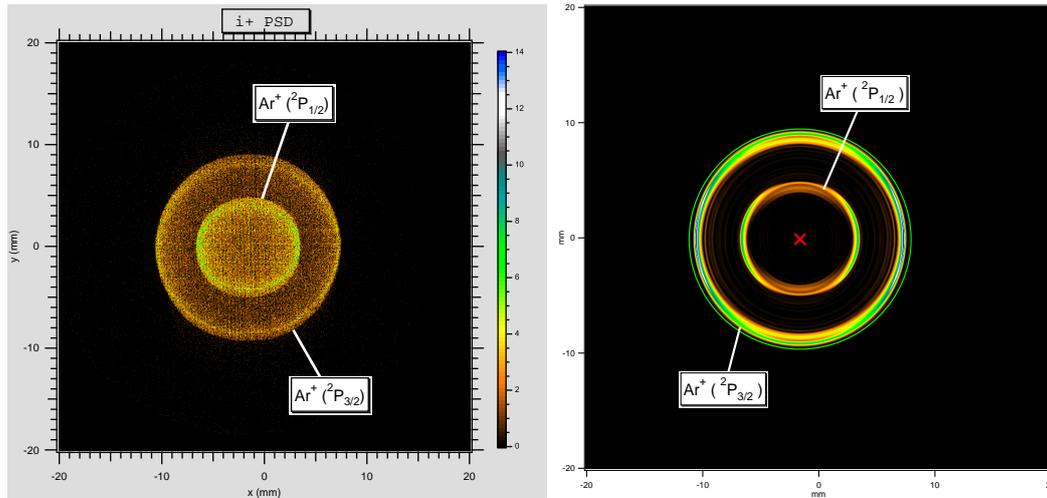


Figura 2.9 - Imagem bruta (à esquerda) dos foto-elétrons provenientes da fotoionização do Ar à 16 eV e a imagem analisada (à esquerda) pelo método pBasex.

com $E_{cinet} \leq 100$ meV.

Sabemos que no processo de produção do radical podemos obter diferentes espécies simultaneamente. Assim temos interesse em trabalhar com DELICIOUS II em modo de coincidência entre foto-elétrons e foto-íons (PEPICO e TPEPICO). Este modo de operação nos permite obter informações sobre a fotoionização das diferentes espécies criadas pela pirólise de maneira simultânea e discriminada.

Esse modo de operação corresponde em trabalhar com os dois espectrômetros (TOF e VMI) em modo de coincidência, ou seja : utilizamos a parte VMI para a detecção dos foto-elétrons, que emitem um sinal de *start* para os foto-íons que são detectados no espectrômetro por tempo de voo – TOF. Assim temos que a cada vez que fotoionizamos uma espécie podemos associar sempre a razão m/z dos foto-íons criados aos correspondentes foto-elétrons ejetados.

É importante mencionar que no momento da fotoionização haverá foto-elétrons ejetados com ângulos muito pequenos em relação ao eixo de detecção³. A imagem final do PSD corresponderá a círculos bem definidos associados a foto-elétrons com uma dada energia cinética mais as contribuições destes "elétrons quentes" em toda a imagem. Isto pode ser verificado na imagem dos foto-elétrons do Argônio ilustrada na figura 2.9. Nesta temos os dois círculos correspondendo aos foto-elétrons de energia

3. Daqui para frente vou me referir a estes elétrons como elétrons quentes.

cinética de 63 meV e 241 meV, como já mencionado e temos também ao longo de toda a imagem o sinal correspondente a esses "elétrons quentes". O procedimento adotado para eliminação da contribuição do sinal destes elétrons quentes no sinal dos foto-elétrons de limiar se faz da seguinte maneira :

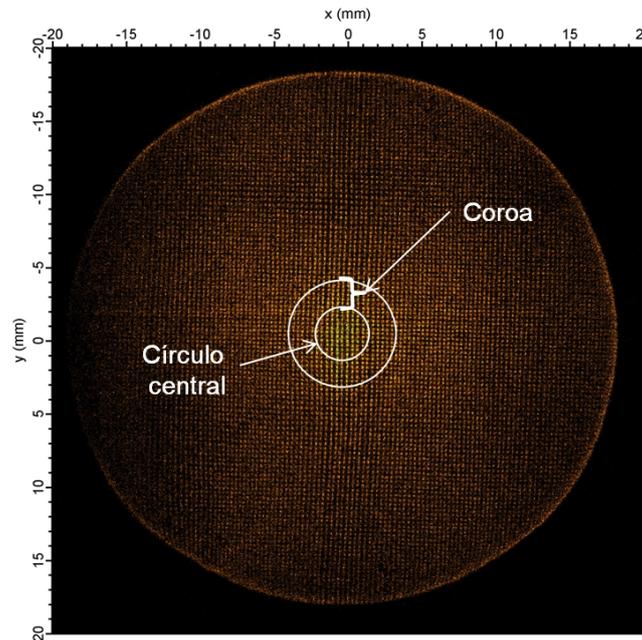


Figura 2.10 - Imagem ilustrativa para mostrar o procedimento de tratamento da imagem dos foto-elétrons.

- Selecionamos de acordo com a resolução desejada um círculo na parte central do PSD, onde majoritariamente teremos contribuições no sinal dos foto-elétrons de energia cinética nula e alguma contribuição de foto-elétrons quentes ;
- Para eliminar a contribuição dos elétrons quentes, escolhemos uma "coroa" ao redor deste círculo central (como ilustrado na figura 2.10). O sinal obtido à partir da coroa fornece uma avaliação da contribuição destes elétrons quentes na parte central da imagem ;
- Se supusermos que esta distribuição é homogênea e está relacionada somente a estes elétrons quentes nas proximidades da região central no PSD, o procedimento seria uma simples normalização e subtração. Mas sabemos que podemos obter contribuições nesta "coroa" de foto-elétrons com certa energia cinética que podem estar localizados em um raio que esteja no interior desta "coroa" (equação

2.5). Garcia *et al.* [7] mostraram que a maneira de eliminar a contribuição destes elétrons quentes, considerando as possíveis contribuição de foto-elétrons energéticos, é dada pela seguinte expressão :

$$S_{TPES} = S_{circulo} - f S_{coroa} \frac{A_{circulo}}{A_{coroa}}, \quad (2.6)$$

onde S_{TPES} é o sinal TPES corrigido das contribuições dos elétrons quentes, $S_{circulo}$ e S_{coroa} são os sinais obtidos correspondentes ao círculo central e a "coroa", $A_{circulo}$ e A_{coroa} são as áreas do círculo central e da "coroa", f é um fator empírico que representa a contribuição não constante da "coroa" e foi mostrado por Garcia *et al.* [7] que pode variar entre 0.5 e 0.8.

- **Espectros de produção de íon (*ions yield*) :**

Estes espectros são obtidos em modo de coincidência entre foto-elétrons e foto-íons. Este tipo de espectro consiste da integração de todo o sinal de foto-elétrons obtido em coincidência com foto-íons em diferentes energia de fótons, ou seja, sem nenhuma discriminação energética dos foto-elétrons. Para este tipo de aquisição devemos ter a certeza que detecta-se todos os foto-elétrons criados após interação com a radiação VUV. Neste caso devemos trabalhar com valores altos sobre o potencial repulsor, como previsto da equação 2.5.

Nestas condições, em um primeiro momento, obteve-se espectros de produção de íons dos precursores com a pirólise desligada afim de caracterizar a fotoionização dissociativa dos precursores. Foram realizados também espectros da produção do CH_3^+ e CF_3^+ à partir da fotoionização do CH_3 e CF_3 , respectivamente, vislumbrando a determinação da seção de choque absoluta de fotoionização σ_{abs} dos radicais CH_3 [27,66] e CF_3 .

- **Imagens de vetores de velocidade de íons :**

Uma importante etapa da experiência é o alinhamento do jato molecular em relação ao *skimmer*. Nesta etapa o VMI é utilizado em modo de detecção de íons para auxiliar no alinhamento da posição x-y do jato molecular de forma a otimizar a parte supersônica do jato (parte central do jato molecular) em relação a parte termalizada.

Esta otimização é realizada com o auxílio da análise da imagem de vetores de

velocidades (VMI) dos íons no PSD, como ilustrado na figura 2.11. Na figura 2.11 está ilustrada um exemplo de imagem feita para a otimização da posição x-y do *nozzle* em relação ao *skimmer* com a utilização do argônio como gás teste. No centro, temos a imagem dos vetores de velocidades. Embaixo (x) temos a projeção das velocidades sobre o eixo longitudinal do jato molecular. À esquerda (y), temos a projeção das velocidades sobre o eixo horizontal (Perpendicular ao eixo do jato molecular e ao eixo de detecção), sendo as coordenadas x, y e z as coordenadas representadas no esquema ilustrado na figura 2.8.

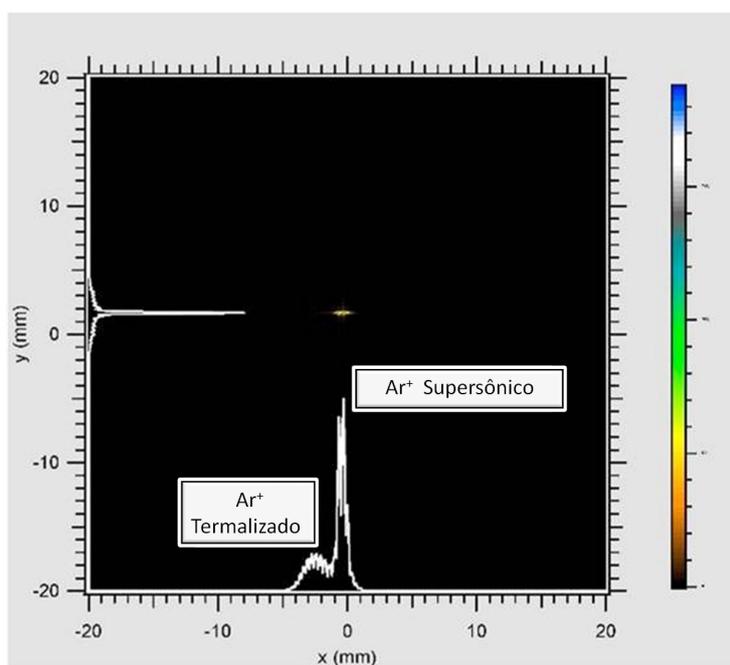


Figura 2.11 - Imagem de vetores de velocidade dos íons.

Este modo de aquisição foi também utilizado para a determinação da energia de aparecimento (EA) do CF_3^+ proveniente da fotoionização dissociativa do C_2F_6 , mas isso será melhor discutido na seção D.1.

D. Resultados

D..1 Escolha do Precursor

A produção do radical neste trabalho está associada a estudos de fotoionização VUV, seja pela radiação síncrotron ou laser. Um importante fator a ser levado em consideração no processo de escolha da molécula precursora e das condições de pirólise é que na gama de **energia de fótons utilizada, o cátion de interesse seja proveniente exclusivamente do processo de fotoionização do radical**. Visto isto, o único risco desta técnica de produção de radical seria de ter espécies que possam produzir o cátion estudado via o processo de fotoionização dissociativa que pode ocorrer devido :

- A conversão incompleta da molécula precursora ;
- A outras espécies produzidas na pirólise pela reação primária, ou seja, a espécies criadas devido a termofragmentação da molécula precursora ;
- A espécies secundárias produzidas na pirólise devido a processos de recombinação, ou seja, a reações das espécies criadas da termofragmentação da molécula precursora com moléculas presentes no tubo de pirólise.

A escolha do precursor utilizado é então ditado por estas três problemáticas listadas acima. O precursor ideal seria a molécula que fragmenta-se completamente a baixas temperaturas e cujas espécies criadas devido a sua termofragmentação não possibilitam a criação do cátion estudado via fotoionização dissociativa. Infelizmente nem sempre consegue-se este tipo de precursor. Assim é necessário obter um compromisso entre o precursor utilizado, as condições de pirólise e a gama de energia de fótons utilizada, afim de evitar a criação do cátion estudado via a fotoionização dissociativa proveniente destas três fontes listadas acima.

Para fazer a caracterização dos níveis energéticos dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ , o primeiro desafio é a produção do radical, assegurando-se que a produção do cátion é devido a fotoionização do radical e não a processos de fotoionização dissociativa da molécula precursora ou de outra espécie criada no processo de pirólise. Nesta etapa a grande sintonizabilidade e grande fluxo de fótons de DESIRS é de fundamental importância, uma vez que nos possibilita explorar uma grande gama de energias em um tempo consideravelmente curto, permitindo analisar a fotoionização dissociativa da molécula precursora, e também identificar todas as espécies produzidas na pirólise.

O procedimento para caracterizar a produção do radical consiste de maneira geral das seguintes etapas :

1. Registrar espectros de tempos de voo em diferentes energias de fótons com a pirólise desligada, afim de caracterizar a energia de aparição do cátion estudado devido a fotoionização dissociativa deste ;
2. Registrar espectros de tempos de voo em uma dada energia de fótons com diferentes condições de pirólise, afim de caracterizar a produção do radical devido a pirólise ;
3. Registrar espectros de tempos de voo na condição de pirólise ótima e em diferentes energias de fótons, afim de caracterizar todas as espécies criadas no processo de pirólise.

Detalhes sobre a escolha da energia de fótons utilizada no item 2 e alguns casos especiais, como o exemplo do CF_3 estarão melhor explicitadas na seções a seguir.

Neste estudo foram utilizados os precursores CH_3NO_2 , CH_2DNO_2 , CHD_2NO_2 , CD_3NO_2 e CH_3NNCH_3 , para a produção do radical CH_3 , e C_2F_6 para a produção do radical CF_3 . As etapas que consistiram a escolha e a caracterização para cada precursor serão descritas nas sub-seções a seguir.

D.1.1 Radical metil

A figura 2.12 mostra o espectro de massa que ilustra a produção do radical metil à partir da pirólise do nitrometano CH_3NO_2 (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, $\geq 99.0\%$) imerso em 1.1 bar de argônio. Na figura 2.12 (a)–(d) estão ilustrados espectros de massa adquiridos com a mesma energia de fótons de 11.1 eV, logo acima da energia de ionização do precursor (EI = 11.08 eV) [67] em diferentes condições de pirólise. Em (a) a fonte de pirólise está desligada, observamos somente o espectro de massa do precursor CH_3NO_2^+ ($m/z = 61$). Conforme o aumento da potência sobre os eletrodos verificamos o desaparecimento do precursor e o aparecimento dos produtos da pirólise, no caso $m/z = 15$, 30 e 46. A razão $m/z = 15$ corresponde a CH_3^+ , 46 a NO_2^+ , já para a razão 30 sabemos que é uma mistura entre NO^+ e CH_2O^+ que possuem a mesma razão carga massa, pois observamos que a energias superiores a 10.8 eV o sinal referente a $m/z = 30$ cresce consideravelmente. Atribuímos esse aumento de sinal a fotoionização do CH_2O cuja a energia de ionização é de 10.88 eV [67].

A presença do formaldeído CH_2O como produto da pirólise do nitrometano foi confirmado também pela realização de experiências com a utilização do precursor nitrometano

completamente deuterado CD_3NO_2 . O fato de utilizarmos o CD_3NO_2 como precursor nos permite agora distinguir as massas do NO^+ ($m/z=30$) e do CD_2O^+ ($m/z=32$). O espectro de massa da pirólise (44 W) do CD_3NO_2 está ilustrado na figura 2.13 com energia de fótons a (a) 9.9 eV e a (b) 12.4 eV. Podemos verificar que a 44 W $m/z = 30$ (NO^+) e 32 (CD_2O^+) são observados em energias superiores a 10.8 eV (figura 2.13 (b)) e em energias inferiores a esta (figura 2.13(a)) observa-se somente a razão massa carga $m/z = 30$. Assim temos que na figura 2.12(e) com a pirólise de 44 W, a uma energia de fóton de 9.84 eV, CH_3^+ ($m/z=15$) e somente o NO^+ correspondente a razão $m/z=30$.

Para determinar a energia de aparecimento (EA) do CH_3^+ , foi registrado um espectro da produção de íons CH_3^+ (*ions yield*) em função da energia de fótons, com a fonte de pirólise desligada. Nestas condições o aparecimento do cátion metil está associado somente ao processo de fotoionização dissociativa do precursor. Esse espectro está ilustrado na figura 2.14, onde atribuímos a energia de aparição do CH_3^+ proveniente da fotoionização dissociativa do CH_3NO_2 à 13.1 eV.

Como já mencionado, para a produção do CD_3 foi utilizado como precursor o nitrometano completamente deuterado CD_3NO_2 (Sigma-Aldrich, Nitromethane-d3 99 atom % D), e o procedimento para a caracterização foi similar a do CH_3 . Para o caso do CD_3 tivemos somente um inconveniente : a razão massa carga ($m/z = 18$) do CD_3^+ coincide com a do cátion H_2O^+ , proveniente da fotoionização de resíduos de água à partir de 12.6 eV.

Para produzir os radicais CH_2D e CHD_2 , misturamos CH_3NO_2 e CD_3NO_2 em um mesmo recipiente, onde deixamos interagir por várias horas. Devido a trocas de hidrogênio entre os dois precursores, ao final obtivemos as quatro espécies simultaneamente, CH_3NO_2 , CH_2DNO_2 , CHD_2NO_2 e CD_3NO_2 como mostra o espectro de massa ilustrado na figura 2.15 (a) a 11.3 eV. Este método tem a vantagem de ser rápido e simples, diferentemente do caso onde fosse necessário a síntese dessas espécies, além da vantagem de permitir obter informações relativas às quatro espécies de radicais simultaneamente.

Na figura 2.15 temos em (a) o espectro de massa de fotoionização dos precursores $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ com $x + y = 3$ com $m/z = 61, 62, 63$ e 64 com a pirólise desligada e com uma energia de fóton de 11.3 eV, em (b) temos o espectro de massa da fotoionização dos radicais CH_xD_y com $x + y = 3$ com $m/z = 15, 16, 17$ e 18 com a fonte de pirólise à 40 W com uma energia de fóton de 9.9 eV. Devido aos campos inhomogêneos criados pelos eletrodos VMI na zona de fotoionização, os espectros de massa obtidos apresentam-se

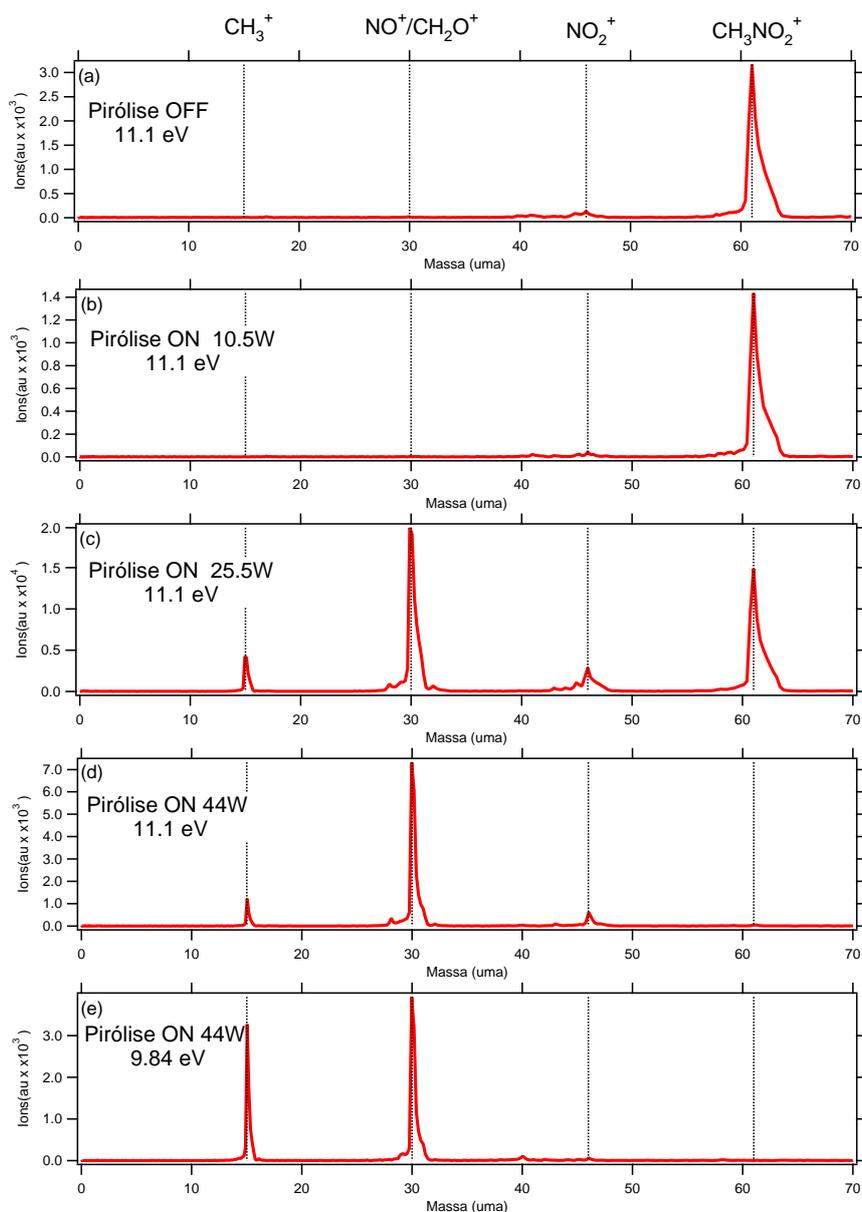


Figura 2.12 - Espectros de massa de fotoionização 11.1 eV (a)–(d) e a 9.84 eV (e) do precursor CH_3NO_2 e seus produtos de pirólise em função da potência aplicada sobre os eletrodos da pirólise : (a) pirólise desligada; (b)–(e) pirólise ligada a 10.5 W (b), 25.5 W (c) e a 44 W (d), (e).

como picos antissimétricos com uma grande "cauda" em direção a tempos de vôos maiores no espectro de massa. Isto causa uma sobreposição dos picos $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2^+$, mas não para os picos CH_xD_y^+ , devido ao fato de suas razões m/z serem menores (ver figura 2.15). Assim não há nenhuma sobreposição nos espectros TPEPICO obtidos para cada isotopômeros deuterados do radical metil.

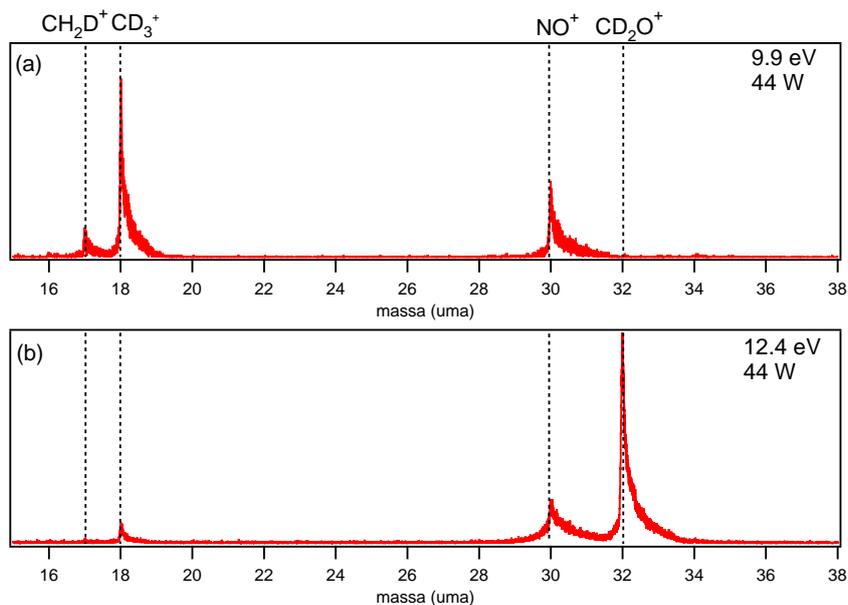


Figura 2.13 - Espectros de massa de fotoionização dos produtos de pirólise (44 W) do precursor CD_3NO_2 a 9.9 eV (a) e a 12.4 eV (b).

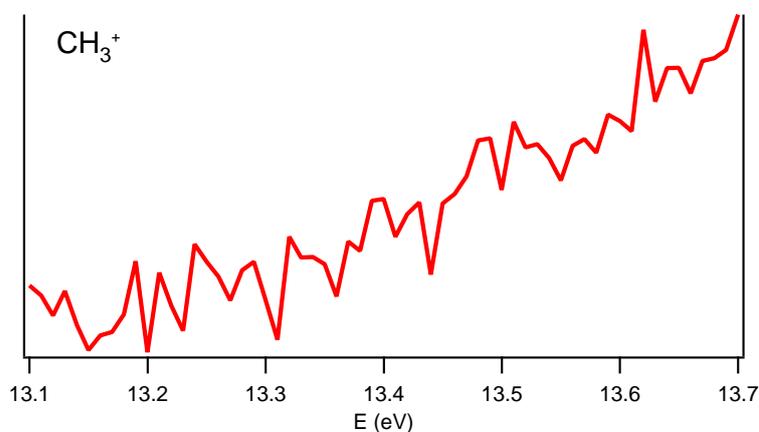


Figura 2.14 - Espectro de produção do CH_3^+ à partir da fotoionização dissociativa do CH_3NO_2 em função da energia fóton.

Podemos verificar que a razão para os quatros picos não é exatamente a mesma na figura 2.15 (a) e (b) : a razão entre os picos de CH_2D^+ , CHD_2^+ e CH_3^+ , CD_3^+ são maiores do que a razão entre os picos de $\text{CH}_2\text{DNO}_2^+$, $\text{CHD}_2\text{NO}_2^+$ e CH_3NO_2^+ , CD_3NO_2^+ . Isto sugere que parte da conversão deve ocorrer no tubo de pirólise e não somente no reservatório. Isto foi comprovado em uma segunda série de experiências nas quais tínhamos somente

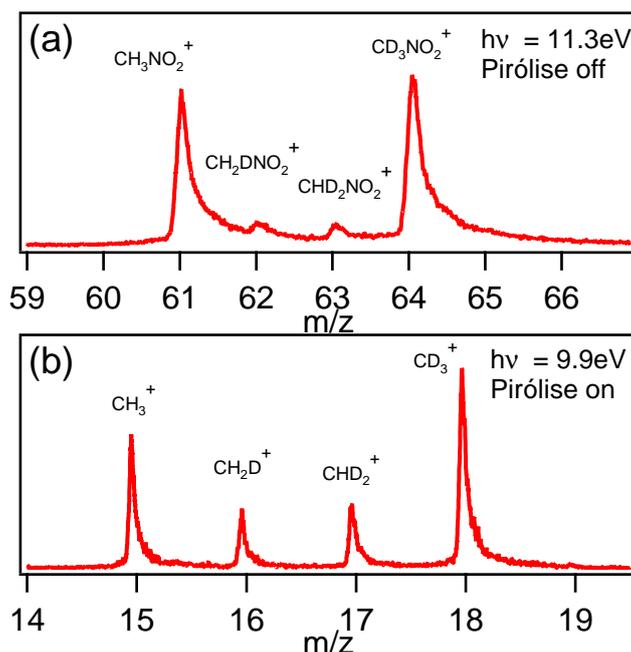


Figura 2.15 - Espectros de massa de fotoionização dos precursores $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ ($x + y = 3$) e seus produtos de pirólise a 11.3 eV com a pirólise desligada(a) e a 9.84 eV com a pirólise ligada (b).

como precursor CH_3NO_2 e CD_3NO_2 . Após pirólise foi observado os quatro isotopômeros deuterados do radical metil. Negligenciando efeitos isotópicos, uma completa mistura de H e D nos conduziria a uma razão estatística de 1 :3 :3 :1. Como a razão observada está longe desta, acreditamos que para obtermos valores mais próximos da razão esperada deveríamos esperar um maior tempo, aumentar a temperatura do reservatório ou adicionar uma base a mistura como já sugerido [68].

Uma outra opção para o precursor do radical metil é o diazometano (CH_3NNCH_3). Este precursor se mostrou muito eficiente para a produção do radical metil, uma vez que conseguimos converter-lo completamente no radical metil com a utilização de somente 25 W sobre os eletrodos de pirólise, o que é excelente, primeiro por aumentar a vida útil do tubo de SiC e segundo por evitar reações secundárias no mesmo.

Na figura 2.16 estão ilustrados espectros de massa obtidos com a mesma energia de fóton de 9.84 eV, superior a energia de ionização do precursor CH_3NNCH_3 (EI =8.45 eV) [67] e do radical metil (EI= 9.838 eV) [2]. A figura 2.16 (a) ilustra o espectro de massa do precursor imerso em 1.1 bar de argônio com a pirólise desligada. Podemos identificar o

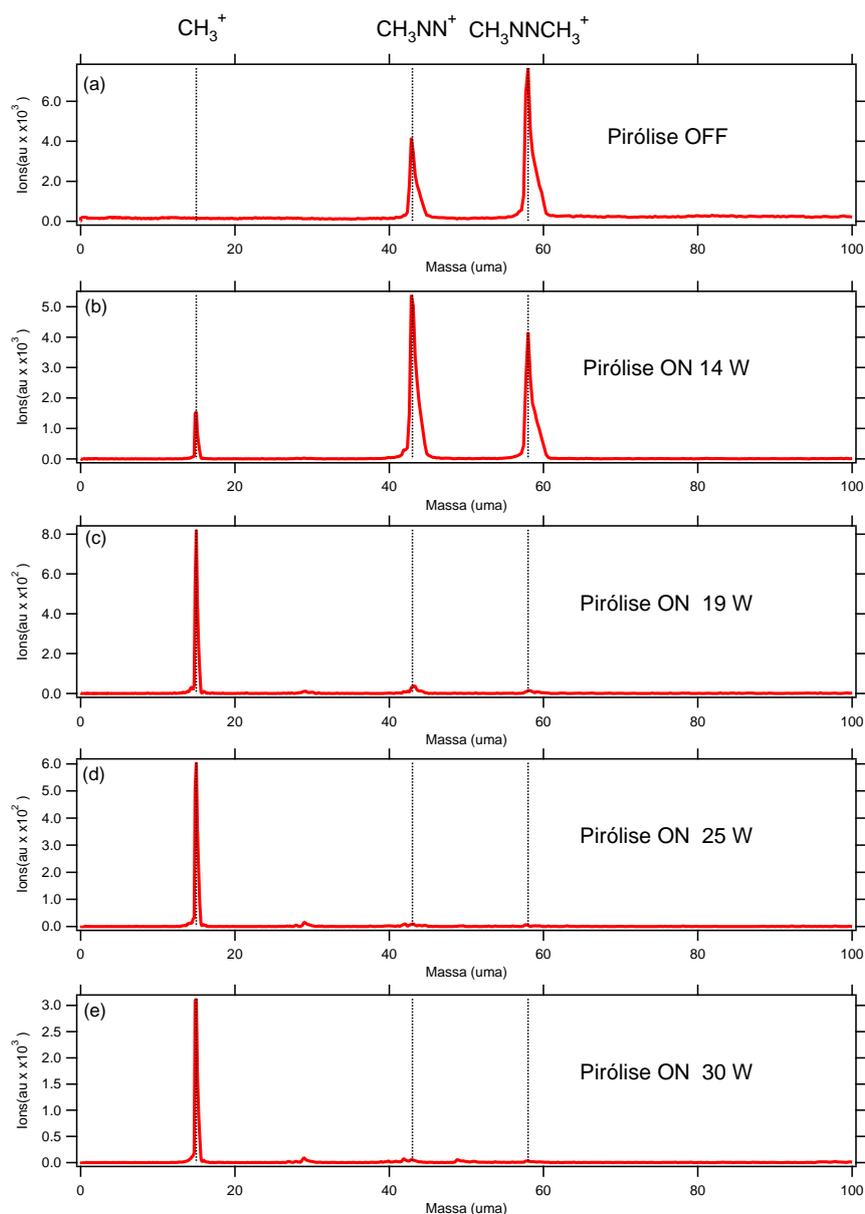


Figura 2.16 - Espectros de massa de fotoionização a 9.84 eV do precursor CH_3NNCH_3 e seus produtos de pirólise em função da potência aplicada sobre os eletrodos da pirólise : (a) pirólise desligada ; (b)–(e) pirólise ligada a 14 W (b), 19 W (c), 25 W (d) e 30W (e).

precursor $m/z = 58$ ($\text{CH}_3\text{NNCH}_3^+$) e $m/z = 43$ (CH_3NN^+) que provêm da fotoionização dissociativa do precursor ($EA = 9.20$ eV) [67]. Em (b)–(d) podemos verificar a completa conversão do precursor no radical $m/z = 15$ (CH_3^+) com 25W. Apesar de ser o precursor ideal para o estudo do radical metil, existem alguns inconvenientes ao se trabalhar com ele. Principalmente devido ao fato de não ser um precursor comercial, sendo necessário a

realização de sua síntese no local das experiências e também por ser um precursor instável (explosivo).

A síntese foi realizada no laboratório de química das instalações de SOLEIL por Bastian Noller e Patrick Hemberger do Instituto Teórico de Química da Universidade de Würzburg na Alemanha [69] durante a realização das experiências em SAPHIRS. Por ser um produto altamente explosivo, requer muitos cuidados durante a síntese como também no transporte e na manipulação do produto até a sua instalação em SAPHIRS, sendo necessário que seja mantido durante todo o processo de síntese, transporte e utilização à temperaturas inferiores à 1°C. Devido a estas limitações escolhemos trabalhar com este precursor somente para o estudo do radical metil a altas energia uma vez que, como discutido anteriormente, o nitrometano mostrou-se adequado para estudos com energias de fótons inferiores à 13.1 eV.

D.1.2 Radical trifluorometil

Para a produção do radical trifluorometil CF_3 utilizamos o hexafluoroetano C_2F_6 como precursor (Apollo Scientific 99%). Sabe-se que o C_2F_6^+ é uma espécie muito instável [70], sendo impossível ser observada experimentalmente. Este precursor fotodissocia-se em CF^+ (EA = 16.6 ± 0.5 eV), CF_2^+ (EA = 14 ± 0.2 eV), CF_3^+ (EA = 13.4 ± 0.1 eV) e C_2F_5^+ (EA = 15.4 ± 0.1 eV) [70]. Assim a única maneira de analisar a termofragmentação do precursor é a partir da análise dos fotofragmentos do C_2F_6^+ . Para isto utilizamos uma energia de fóton de 11 e 17 eV e obtivemos espectros de massas com a pirólise desligada (figuras 2.17 (a) e (c)) e ligada à uma potência de 50W (figuras 2.17 (b) e (d)).

Nas figuras 2.17 (a) e (c) temos os produtos da fotoionização dissociativa do precursor, onde à 17 eV verificamos todos os 3 fragmentos : CF_2^+ (m/z = 50), CF_3^+ (m/z = 69), C_2F_5^+ (m/z = 119). Após ligar a pirólise à 50 W observamos que à 17 eV (figura 2.17 (d)) a razão entre CF_3^+ e os outros fragmentos aumenta indicando que agora temos parte do CF_3^+ que provêm da fotoionização dissociativa do precursor como também da fotoionização do radical CF_3 , como pode ser confirmado à 11 eV, que é uma energia superior a energia de ionização do CF_3 (figura 2.17 (b)) onde com a pirólise desligada (figura 2.17 (a)) não havia nenhum sinal e com ela ligada (figura 2.17 (b)) observamos CF_3^+ correspondente a fotoionização do radical.

Uma vez que não conseguimos fazer a conversão total do precursor no radical, temos

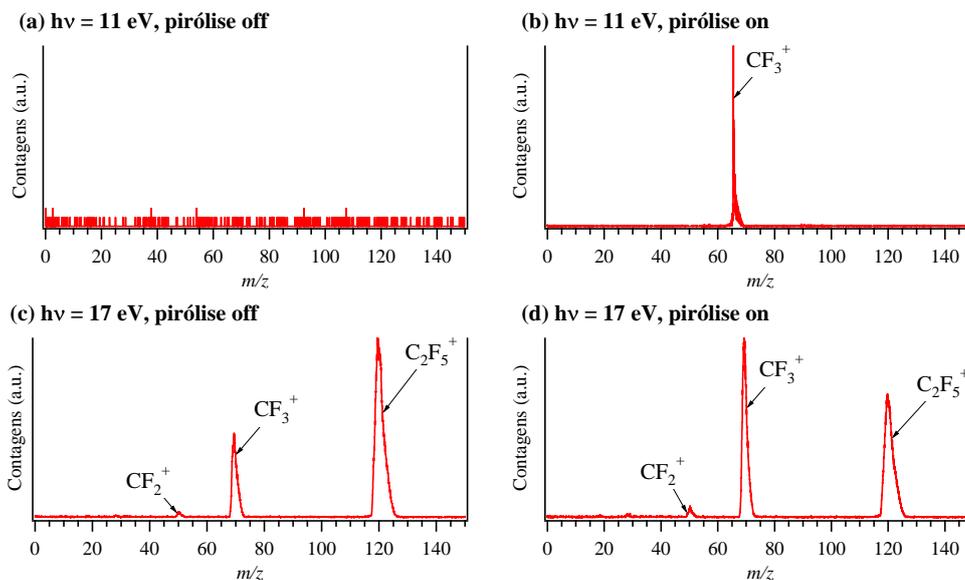


Figura 2.17 - Espectros de massa de fotoionização a 11 eV (a)–(b) e a 17 eV (c)–(d) do precursor C_2F_6 e de seus produtos de pirólise com a pirólise desligada (a) e (c) e ligada a 50 W (b)e(d).

que nos assegurar qual a gama de energia dos fótons que podemos trabalhar, sem que haja contaminação nos resultados devido à fotoionização dissociativa do precursor. Este tipo de precaução é tomada por sabermos que é muito provável que com o uso da pirólise estejamos excitando a molécula precursora, o que pode acarretar em energias de aparição inferiores aos valores obtidos em experimentos sem a utilização da pirólise.

Para determinar a energia de aparição do CF_3^+ com a pirólise ligada trabalhamos com DELICIOUS II em modo de detecção de imagens de vetores de velocidades de íons selecionados. Estas imagens nos permitem diferenciar íons que são formados de processos de fotoionização direta e de processos de fotoionização dissociativa do precursor.

Para determinar a energia de aparição do CF_3^+ à partir das imagens de íons selecionados, analisa-se a energia cinética em um intervalo de ângulo polar no qual íons provenientes da fotoionização direta não estão presentes (ver figura 2.18 (a) e (b)) por não apresentarem velocidades de recuo em sua criação, integra-se esta região para diferentes energias de fótons. No caso foram integradas imagens obtidas entre 12 e 14 eV com um passo de 0.2 eV. O resultado desta integração em função da energia de fóton está ilustrada na figura 2.19, onde podemos concluir que a energia de aparição do CF_3^+ com a pirólise à 50 W, na condição a qual foram obtidos os espectros que serão apresentados neste trabalho, é de 12.4

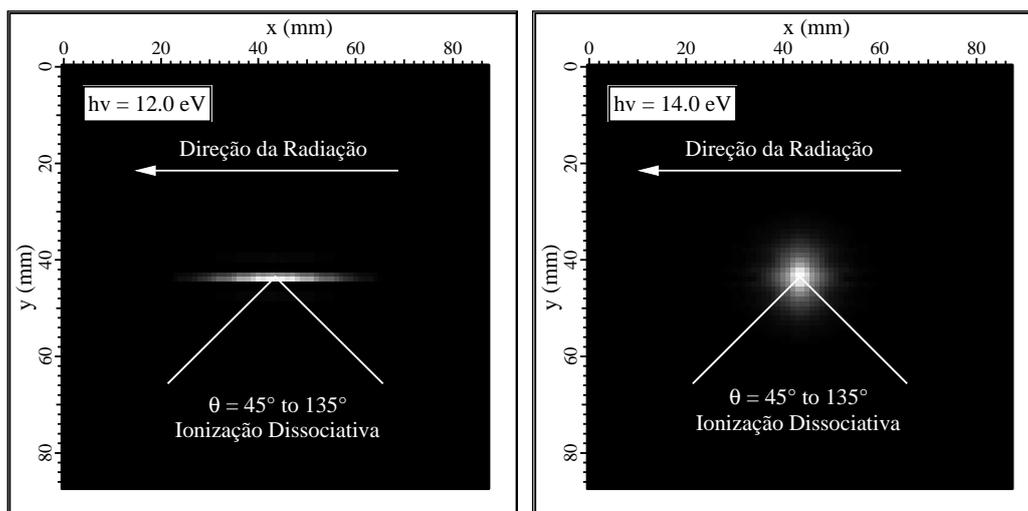


Figura 2.18 - Imagem dos vetores de velocidades dos íons CF_3^+ à 12 eV (esquerda) e 14 eV (direita).

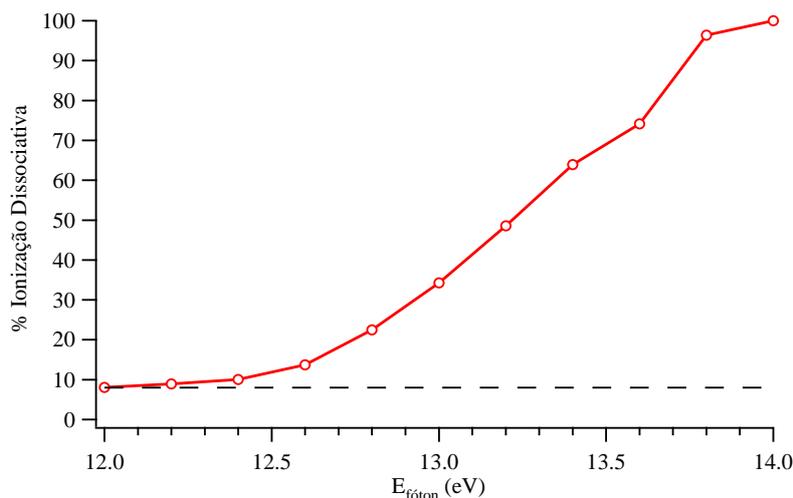


Figura 2.19 - Porcentagem de CF_3^+ produzido devido a fotoionização dissociativa do C_2F_6 em função da energia do fóton.

eV que é inferior em 1 eV do valor encontrado na literatura provenientes de experimentos sem a utilização da pirólise. Assim nosso estudo sobre o cátion CF_3^+ , nestas condições experimentais, é limitado à energias de fóton inferiores à 12.4 eV.

Na tabela 2.1 estão ilustrados a energia de ionização de todos os precursores utilizados neste trabalho para a produção dos radicais CH_3 e CF_3 , a energia de ionização destes radicais formados e a energia de aparecimento (EA) dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ a partir da

utilização de cada precursor.

Tabela 2.1 - Energias de ionização (EI) dos precursores e dos radicais e energia de aparecimento (EA) dos cátions CH_3^+ e CF_3^+ provenientes da fotoionização dissociativa de cada precursor.

Precursor (Energia de Ionização)	Radical (Energia de Ionização)	Cátions $\text{CH}_3^+/\text{CF}_3^+$ (Energia de Aparecimento)
CH_3NO_2 (EI = 11.08 eV) ¹	CH_3 (EI = 9.838 eV) ²	CH_3^+ (EA = 13.1 eV) ³
CH_3NNCH_3 (EI = 8.45 eV) ¹	CH_3 (EI = 9.838 eV) ²	CH_3^+ (EA = 11.32 eV) ¹
C_2F_6 (EI = 13.6-14.6 eV) ¹	CF_3 (EI = 9.01 eV) ³	CF_3^+ (EA = 12.4 eV) ^{3,4}

¹Referência [67]. ²Referência [2]. ³Este trabalho. ⁴Valor obtido com a pirólise ligada.

D..2 TPES e Simulações

D..2.1 Análise vibracional para o CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ e CD_3^+

Foram obtidos espectros em coincidência de foto-ions com valores de $m/z = 15, 16, 17$ e 18 com foto-elétrons de limiar – TPEPICO em função da energia VUV do fóton, correspondendo a espectros de foto-elétrons de limiar (espectros de TPE)⁴ dos radicais CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3 .

O espectro TPE do CH_3 , ilustrado na figura 2.20, mostra uma estrutura centrada na energia de ionização do CH_3 aproximadamente a 9.84 eV e diversas estruturas secundárias. Elas podem ser interpretadas como sendo transições rovibracionais na fotoionização $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') \rightarrow \text{CH}_3^+(\tilde{X}^1A_1')$. A posição de algumas transições $1_{n_1}^+ 2_{n_2}^+$ ⁵ entre estados vibracionais do modo de alongamento simétrico (ν_1) e do modo de flexão fora do plano em inglês *umbrella bending mode* ou "out of plane bending mode - OPLA" (ν_2) estão ilustrada na figura 2.20.

As energias de transições foram calculadas utilizando as frequências experimentais obtidas por Triggs *et al.*, Yamada *et al.* e Hermann *et al.* [71–73] para o neutro e frequências

4. Daqui para frente usarei a expressão espectros de TPE ao invés de espectros de foto-elétrons de limiar.

5. n_1 e n_2 são os números quânticos do modo de vibração ν_1 e ν_2 na espécie neutra e n_1^+ e n_2^+ são os números quânticos do modo de vibração ν_1 e ν_2 na espécie iônica; 1 e 2 representam os modos de vibração ν_1 e ν_2 .

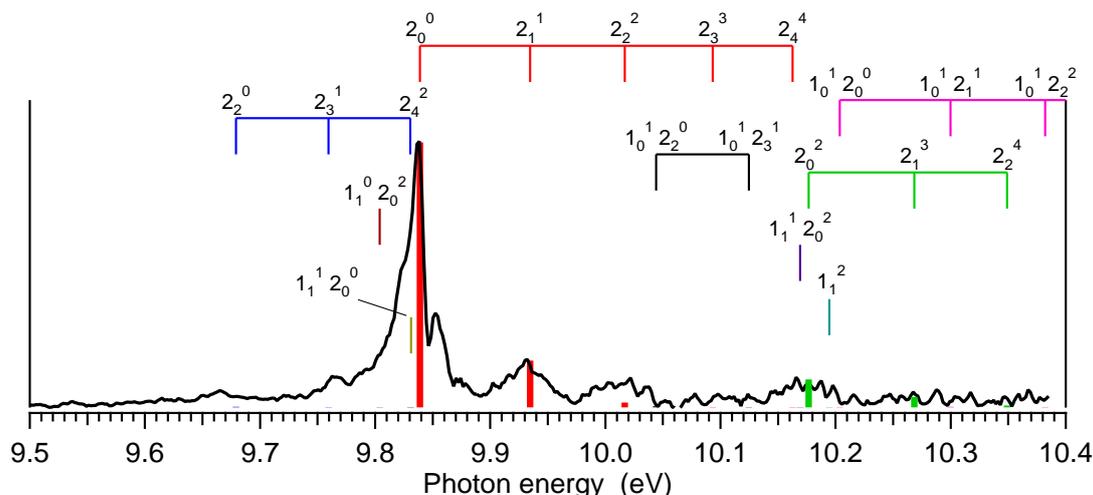


Figura 2.20 - Espectro TPE do radical CH_3 (TPEPICO de $m/z = 15$) produzido pela pirólise do CH_3NO_2 ($\Delta E_{\text{foton}} = 5.9$ meV e $\Delta E_{\text{EC}(e^-)} = 6$ meV)

obtidas à partir do cálculo de superfícies de energia potencial próximo do equilíbrio pelo método de *explicitly correlated coupled cluster* CCSD(T*)-F12a juntamente com interação de configuração vibracional (VCI) [25] para o cátion (ilustradas nas tabelas 2.2 e 2.3). Esses cálculos dos termos de energias vibracionais como também dos fatores de Franck-Condon (tabela 2.4) foram realizados pelo Prof. Peter Botschwina do Institute of Physical Chemistry Georg-August-University na Alemanha em um trabalho de colaboração teórico-experimental. Estes cálculos estão bem detalhados na referência [25].

Para cada transição, barras proporcionais aos fatores de Franck-Condon entre o estado inicial (n_1, n_2) do neutro e o estado final (n_1^+, n_2^+) do cátion multiplicado pelo fator de Boltzmann [$\exp(-E_{\text{init}}/kT_{\text{vib}})$] foram adicionadas no gráfico, onde E_{init} corresponde a energia do estado inicial (n_1, n_2) , k a constante de Boltzmann e T_{vib} a temperatura vibracional da população inicial do neutro (n_1, n_2) .

Neste modelo considera-se que o processo de ionização direta é dominante em relação a processos de autoionização [74], embora saibamos que na espectroscopia de foto-elétrons de limiar processos de autoionização possuem um papel importante. Assim, este modelo pode ser visto como um ponto de partida para a interpretação das intensidades de transições observadas e estimativa dos efeitos de autoionização. Uma temperatura, T_{vib} , de aproximadamente 550 K foi estimada pelo melhor acordo das barras calculadas com as

intensidades experimentais, em particular para as transições 2_0^0 (≈ 9.84 eV) e 2_1^1 (≈ 9.93 eV), sendo assim aplicada esta mesma temperatura T_{vib} para todas transições.

Tabela 2.2 - Termos de energias vibracionais $T(n_1^+, n_2^+)$ em cm^{-1} para CH_3^+ e CD_3^+ .¹

(n_1, n_2)	CH_3^+	CD_3^+	CH_3	CD_3
(0,1)	1404	1090	607	458
(0,2)	2787 ²	2196 ²	1286	965
(0,3)	4157	3305	2013	1505
(0,4)	5515	4418	2777	2071
(1,0)	2940	2097	3004	2157
(1,1)	4359	3157		
(1,2)	5736	4255		
(2,0)	5855	4166		
(0,5)	6863	5534		
(1,3)	7107	5345		
(2,1)	7292	5201		

¹Cálculos com o hamiltoniano que leva em conta a correção da interação anarmônica com os modos e' (ver artigo [25]). ²Cálculos VCI ($n=Q$) fornecem 2807 cm^{-1} (CH_3^+) e 2194 cm^{-1} (CD_3^+).

Os primeiros picos mais intensos entre a banda de origem⁶ e 10.1 eV foram atribuídos a sequência $\Delta\nu_2 = 0$ (2_n^n com $n = 1 - 3$ ilustrado em vermelho na figura 2.20) pois nenhuma outra transição ocorre neste região. Isto significa que com a utilização da técnica de pirólise rápida populamos vibracionalmente o modo ν_2 até $n_2 = 3$ para o radical metil.

Uma análise mais cuidadosa da banda de origem (2_0^0) do espectro TPE do CH_3 (figura 2.20) mostra que esta é composta de no mínimo três diferentes contornos : um pico central a um energia ligeiramente inferior a energia de ionização do CH_3 (9.83891 eV [2]) com um rebordo a menores energias e um a mais altas energias. Um segundo TPES foi obtido nesta região com as fendas do monocromador ligeiramente reduzidas, $75 \mu\text{m}$ ao invés de $100 \mu\text{m}$, que corresponde a uma resolução (ΔE_{foton}) de aproximadamente 4.4 meV ao invés de 5.9 meV. O resultado está ilustrado na figura 2.21 e verificamos que o segundo pico, correspondente a transição 2_1^1 , parece apresentar igualmente o mesmo tipo de estruturas. Interpretamos estas estruturas como sendo as ramas rotacionais P, Q e R correspondentes as transições com $\Delta N = N^+ - N = -1, 0, +1$, sendo N e N^+ os números quânticos do momento angular total (sem considerar o spin) do CH_3 e CH_3^+ , respectivamente.

6. Nesta tese me refiro a transição 2_0^0 como sendo a banda de origem.

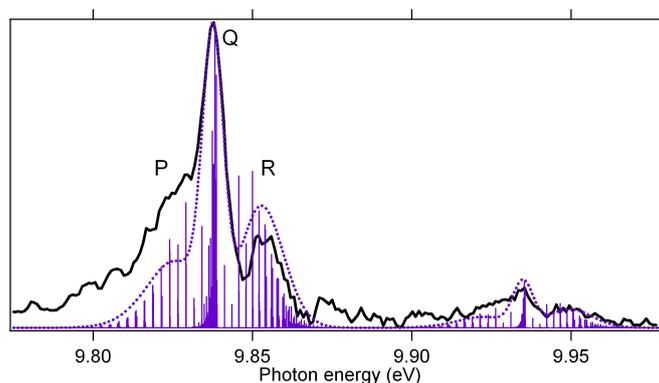


Figura 2.21 - Espectro de TPE experimental dos radical CH_3 (TPEPICO de $m/z = 15$) produzidos pela pirólise dos precursore CH_3NO_2 em função da energia do fóton ($\Delta E_{\text{foton}} = 4.4$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 6$ meV)

Para confirmar nossa interpretação, simulamos o espectro rotacional das bandas 2_0^0 e 2_1^1 com o modelo desenvolvido por Willitsch e Merkt [75] (Apêndice) para moléculas que podem ser aproximadas como piões simétricos ou piões assimétricos [75]. Este modelo já foi aplicado à fotoionização do radical CH_3 em um trabalho de espectroscopia ZEKE, onde foram observadas várias transições rotacionais da banda de origem (2_0^0) [2].

Para a fotoionização do CH_3 perto da sua energia de ionização, isto é, transições entre o estado eletrônico fundamental do CH_3 e o estado eletrônico fundamental do CH_3^+ , é previsto que entre as ramas $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$ e ± 3 , as ramas dominantes neste modelo de ionização de orbital molecular serão as de $\Delta N = 0, \pm 1$ [2]. Para as simulações apresentadas neste trabalho foram consideradas somente transições rovibracionais com $\Delta N = 0, \pm 1$.

Para os cálculos, foram utilizadas as constantes rotacionais para o CH_3 publicadas na literatura por Yamada *et al* e Kawaguchi *et al.* [72, 76] e para o CH_3^+ por Jagod *et al.* e Kraemer *et al.* [35, 77]. Na figura 2.21 estão representadas em forma de barras o cálculo das transições rovibracionais e por linhas tracejadas a convolução pela função do aparelho. Para a convolução foi utilizada uma função Gaussiana com largura a meia altura (fwhm) de 7.4 meV, que leva em consideração a resolução do fóton (ΔE_{foton}) e dos foto-elétrons de limiar ($\Delta E_{EC(e^-)}$) utilizados para a obtenção do espectro experimental ilustrado na figura 2.21.

O resultado da simulação ilustra que o grande pico central equivale ao contorno rotacional estreito da rama Q e os rebordos os contornos das ramas P e R. O ótimo acordo

Tabela 2.3 - Termos de energias vibracionais fundamentais (anarmônicos) (em cm^{-1}) para CH_2D e CHD_2 e seus respectivos cátions.¹

	CH_2D	CHD_2	CH_2D^+	CHD_2^+
$\nu_1(\text{a}_1)$	3062	3002	3113	3055
		(3004.8) ²	(3114.6) ³	(3056.2) ²
$\nu_2(\text{a}_1)$	2278	2240	2220	2168
$\nu_3(\text{a}_1)$	1387	1389	1027	1036
$\nu_4(\text{b}_1)$	557	1308	507	1205
	(560.5) ⁴			
$\nu_5(\text{b}_2)$	3158	3107	2389	2356
		(3105.8) ²		
$\nu_6(\text{b}_2)$	1169	1171	1277	1281

¹CCSD(T*)-F12a/cc-pVQZ-F12. Valores experimentais estão ilustrados entre parênteses.

²Referência [32]. ³Referência [78]. ⁴Referência [76].

entre a simulação dos contornos rotacionais e o espectro experimental demonstra que o valor da resolução (7.4 meV) utilizada para a simulação é muito próximo ao valor real.

Para realizar a simulação do espectro experimental apresentado na figura 2.21 foi utilizado uma temperatura rotacional de 400 K para levar em conta a população do estados rotacionais do CH_3 . Estes radicais são assim formados a uma temperatura muito maior que a temperatura de 40K obtida por experimentos no qual o radical é produzido pela fotólise do precursor em um regime de jato pulsado [2] e de 250K obtida à partir de experimentos no qual o radical é produzido pela técnica de pirólise rápida em regime de jato pulsado [1].

Podemos remarcar claramente a diferença entre trabalhar em um regime de jato pulsado e contínuo [62–64]. Esta diferença de temperaturas obtida entre o regime pulsado e contínuo está relacionada primeiramente ao fato de que o regime pulsado nos permite selecionar a parte mais fria do jato molecular, segundo a pressão média no tubo de pirólise em um regime contínuo é menor e este nunca está vazio, o que pode conduzir de alguma maneira a uma química diferente.

A segunda transição vibracional (2_1^1) é também muito bem representada pela simulação rotacional com a mesma temperatura rotacional e resolução de 2_0^0 , como pode ser verificado na figura 2.21.

Mesmo se o perfil geral é bem reproduzido, existem algumas diferenças entre o espectro simulado e o espectro experimental. Em particular, a intensidade do contorno da rama P nas duas transições é claramente subestimada na simulação. O mesmo fato já foi observado

por Blush *et al.* [1] e por Schulenburg *et al.* [2] para o CH₃, ou seja, um aumento notável das intensidades das ramas rotacionais com $\Delta N \leq 0$ dos resultados experimentais comparados aos seus valores calculados. Isto ocorre para ramas P ($\Delta N = -1$) como também para ramas O ($\Delta N = -2$). Vias de interações rotacionais (autoionização rotacional) contribuem para estas perturbações nas intensidades do espectro ZEKE. O mesmo mecanismo pode também causar perturbações nas intensidades do espectro de foto-elétron de limiar.

Como a temperatura rotacional em nosso experimento é maior do que em experimentos pulsados, um maior número de níveis rotacionais contribuem para o espectro e para processos de autoionizações ressonantes. Isto pode explicar por que o contorno das ramas P é mais intenso no espectro experimental em relação a simulação para as transições 2_0^0 e 2_1^1 . Estruturas adicionais são observadas no início e no fim da "cauda" dos dois picos (2_0^0 e 2_1^1), e acreditamos que estas estruturas podem estar relacionadas ao contorno das ramas rotacionais O e S ($\Delta N = \pm 2$).

O mesmo procedimento foi utilizado para os espectros de TPE do CD₃. No espectro de TPE do CD₃, ilustrado na figura 2.22, observamos estruturas similares a do espectro de foto-elétrons de limiar obtido do CH₃. Como para o espectro TPE do CH₃, para o cálculo das intensidades das barras ilustradas na figura 2.22 foram utilizados os fatores de Franck-Condon que envolvem o mesmo nível de cálculo realizado para o CH₃ [25]. Estes valores estão ilustrados na tabela 2.4.

O melhor acordo entre as intensidades dos resultados teóricos (barras) e experimentais (espectro de TPE) para o espectro de TPE do CD₃ foi encontrado para uma temperatura vibracional de aproximadamente 550 K. Para as posições das barras foram utilizadas as frequências rovibracionais obtidas experimentalmente por Frye *et al.* [79] e Sears *et al.* [80] para o modo ν_2 do CD₃. Para o modo ν_1 do CD₃, ν_1^+ e ν_2^+ do CD₃⁺ foram utilizados resultados obtidos pelos cálculos realizados por Botschwina [25], que estão ilustrados na tabela 2.2.

Em analogia ao espectro TPE do CH₃, consideramos a sequência 2_n^n em vermelho. Observamos que o cátion CD₃⁺ pode ser formado seletivamente no modo de vibração OPLA ν_2^+ nos níveis $n_2^+ = 0, 1, 2$.

No caso do espectro TPE do CH₃ a intensidade experimental da transição 2_2^2 é muito maior que o valor teórico previsto (ver figura 2.20). Esta é uma forte evidência de processos de autoionização. Já para o caso do CD₃⁺ temos um bom acordo com as previsões teóricas

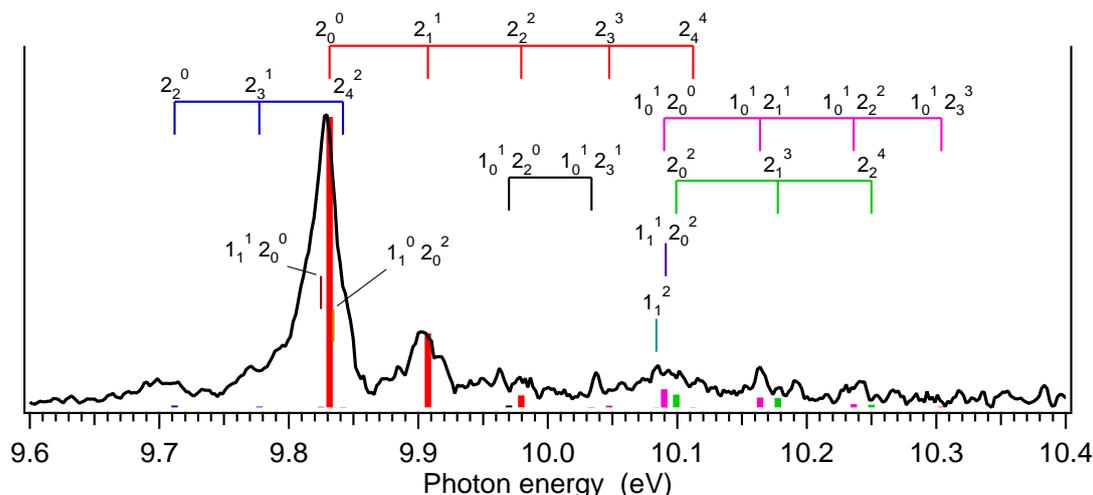


Figura 2.22 - Espectro de TPE experimental do radical CD_3 (TPEPICO de $m/z = 18$) produzido pela pirólise do precursor CD_3NO_2 ($\Delta E_{\text{foton}} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV)

e os resultados PES [38] (figura 2.24), sendo uma indicação de que no espectro de TPE do CD_3 processos de autoionização são menos presentes no que no caso do CH_3 .

Nas figuras 2.23 e 2.24 estão ilustrados os espectros de foto-elétron obtidos por Dyke *et al.* [38] para CH_3 e CD_3 , respectivamente. Estes espectros foram obtidos à partir da utilização de uma lâmpada de HeI (21.2 eV) (figuras 2.23 e 2.24 (a)) e de NeI (figuras 2.23 e 2.24 (b)).

No estudo de espectroscopia do foto-elétron realizado por Dyke *et al.* [38], os espectros obtidos à partir da utilização da lâmpada de He I (21.2 eV), a transição 2_2^2 (pico C nas figuras 2.23(a) e 2.24(a)) é claramente menor que a transição 2_1^1 (pico B nas figuras 2.23(a) e 2.24(a)). As intensidades das transições 2_0^0 , 2_1^1 e 2_2^2 são bem representadas pelos fatores de Franck-Condon e uma temperatura T_{vib} de 500 K. Note que quando uma lâmpada de Ne I é utilizada, uma intensidade muito maior é observada para o pico C nas figuras 2.23(b) e 2.24(b), mas nenhuma conclusão pode ser tomada neste estudo para a probabilidade de transição para 2_2^2 , devido a uma pequena contribuição de uma fraca emissão do Ne I à 16.67 eV, como já assinalado pelo autores [38].

Tabela 2.4 - Fatores de Franck-Condon calculados para as transições vibracionais do tipo $(\nu_1^+, \nu_2^+) \rightarrow (\nu_1^+, \nu_2^+)$ para $\text{CH}_3/\text{CH}_3^+$ e $\text{CD}_3/\text{CD}_3^+$.¹

CH_3 / CH_3^+	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(1,0)	(0,3)	(1,1)	(0,4)	(1,2)	(2,0)	(0,5)	(1,3)	(2,1)
(0,0)	0.893	-	0.093	0.002	-	-	0.010	0.000	0.000	-	-	-
(0,1)	-	0.773	-	-	0.176	0.015	-	-	-	0.027	0.004	0.001
(0,2)	0.081	-	0.515	0.062	-	-	0.240	0.027	0.001	-	-	-
(0,3)	-	0.181	-	-	0.247	0.134	-	-	-	0.208	0.088	0.021
(0,4)	0.007	-	0.237	0.030	-	-	0.145	0.061	0.012	-	-	-
(1,0)	0.017	-	0.055	0.802	-	-	0.017	0.094	0.000	-	-	-
CD_3 / CD_3^+	(0,0)	(0,1)	(1,0)	(0,2)	(1,1)	(0,3)	(2,0)	(1,2)	(0,4)	(2,1)	(1,3)	(0,5)
(0,0)	0.882	-	0.069	0.035	-	-	0.006	0.004	0.002	-	-	-
(0,1)	-	0.752	-	-	0.127	0.077	-	-	-	0.017	0.014	0.006
(0,2)	0.085	-	0.090	0.452	-	-	0.063	0.122	0.098	-	-	-
(0,3)	-	0.191	-	-	0.081	0.254	-	-	-	0.078	0.147	0.099
(0,4)	0.007	-	0.039	0.244	-	-	0.015	0.040	0.113	-	-	-
(1,0)	0.024	-	0.643	0.192	-	-	0.093	0.001	0.030	-	-	-

¹Cálculos levando em conta a correção para a interação anarmônica com o modo e'

Comparações entre estudos TPES e PES confirmam que para altas energias de fotoionização o processo de ionização direta é dominante, enquanto que para baixos valores de energias de fotoionização o processo de autoionização deve ser levado em conta.

A análise desta sequência de espectros mostra que com a técnica de espectroscopia de foto-elétrons de limiar podemos obter CH_3^+ selecionado com energia interna de até dois quanta de excitação no modo OPLA ν_2^+ , sendo que o nível $n_2^+ = 3$ também formado mais com uma baixa eficiência.

De acordo com o modelo, é também prevista a sequência $\Delta\nu_2 = +2$ (transições $2_{n_2}^{n_2+2}$ em verde na figura 2.20), como podemos verificar pela magnitude das barras. O pico correspondente a transição 2_0^2 é visível entre 10.15 eV e 10.2 eV e está de acordo com o modelo. Outras transições estão também previstas para ocorrerem nesta mesma faixa de energia, como $1_1^2 2_0^2$, 1_1^2 e 2_4^2 . Elas correspondem a estados iniciais com uma considerável excitação que não serão significativamente populados com a temperatura T_{vib} . Consequentemente, estas transições não irão contribuir para a intensidade do espectro nesta região. A transição $1_0^2 2_0^2$ é esperada a uma energia um pouco acima, em torno de 10.2 eV, o que é consistente com o modelo que prevê uma intensidade muito pequena para esta transição.

De maneira semelhante as transições 1_1^1 , $1_1^0 2_0^2$ e 2_4^2 não contribuirão para a intensidade da banda origem 2_0^0 na região entre 9.8 - 9.85 eV, onde são previstas ocorrerem. O pico em 9.76 eV é atribuído a transição 2_3^1 . O nível $n_2 = 3$ do estado inicial é fracamente populado de acordo com a previsão teórica, mas verificamos neste espectro que a previsão teórica é menos intensa que a intensidade experimental obtida. Autoionizações ressonantes podem ser a causa dessa discrepância.

No espectro de TPE do CD_3 a principal diferença em relação ao espectro de TPE do CH_3 é nítida em relação as sequências $2_{n_2}^{n_2+2}$ (em verde nas figuras 2.20 e 2.22) e $1_0^1 2_{n_2}^{n_2}$ (em magenta nas figuras 2.20 e 2.22). Com os novos valores calculados pelo Prof. Peter Botschwina [25], são previstas contribuições consideráveis dessas sequências e com intensidades comparáveis, como podemos verificar na figura 2.22. Isto não foi discutido nos estudos PES realizados por Koenig e Dyke [36–38]. Três estruturas foram observadas no espectro TPE do CD_3 correspondentes à $n_2 = 0 - 2$. Devido às suas estruturas rotacionais se sobreporem no espectro obtido, não podemos estimar a contribuição da sequência $1_0^1 2_{n_2}^{n_2}$ ou $2_{n_2}^{n_2+2}$ para nenhuma das três bandas (≈ 10.1 eV, ≈ 10.16 eV, ≈ 10.25 eV).

E como para o caso do CH_3 , espera-se uma contribuição muito pequena das transições

Figura 2.23 - Espectro de foto-elétrons do CH_3 obtido a partir da utilização de uma lâmpada de (a) He I (b) Ne I. Estes gráficos foram retirado do artigo de Dyke *et al.* [38] (figura 3 do artigo).

$1_1^1 2_2^0$, 1_2^1 e 2_4^4 na gama de energia das bandas 1_1^0 e 2_2^0 . Destas observações podemos concluir que na gama de energia estudada neste trabalho podemos obter CD_3^+ com excitação interna nos modos de vibrações ν_1^+ e ν_2^+ com a técnica de espectroscopia de foto-elétrons de limiar.

Figura 2.24 - Espectro de foto-elétrons do CD_3 obtido a partir da utilização de uma lâmpada de (a) He I (b) Ne I. Estes gráficos foram retirado do artigo de Dyke *et al.* [38] (figura 4 do artigo).

Como para o espectro de TPE do CH_3 , foram observadas estruturas no espectro de TPE do CD_3 ilustrado na figura 2.22, as quais acreditamos estarem também relacionadas à estrutura rotacional das transições 2_0^0 e 2_1^1 . Assim foi obtido um espectro TPE do CD_3 com as mesmas condições experimentais mas com um maior tempo de aquisição que está ilustrado na figura 2.25.

O mesmo tipo de simulação rotacional realizado para o CH_3 foi também realizado para o CD_3 (figura 2.25). É evidente que para o CD_3 essas estruturas correspondentes às ramas P, Q e R sejam menos separadas, devido as constantes rotacionais serem menores para

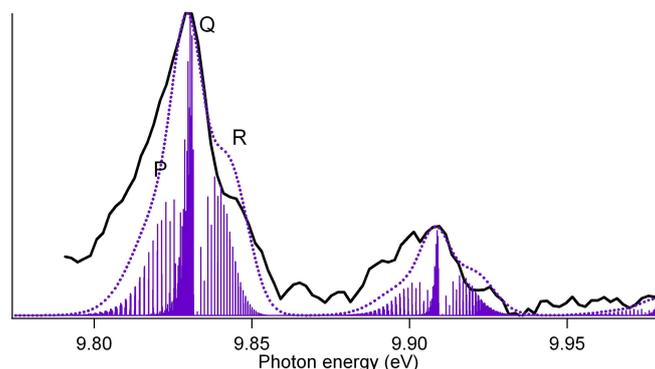


Figura 2.25 - Espectro de TPE experimental dos radical CD_3 (TPEPICO de $m/z = 18$) produzidos pela pirólise dos precursor CD_3NO_2 em função da energia do fóton ($\Delta E_{\text{foton}} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV)

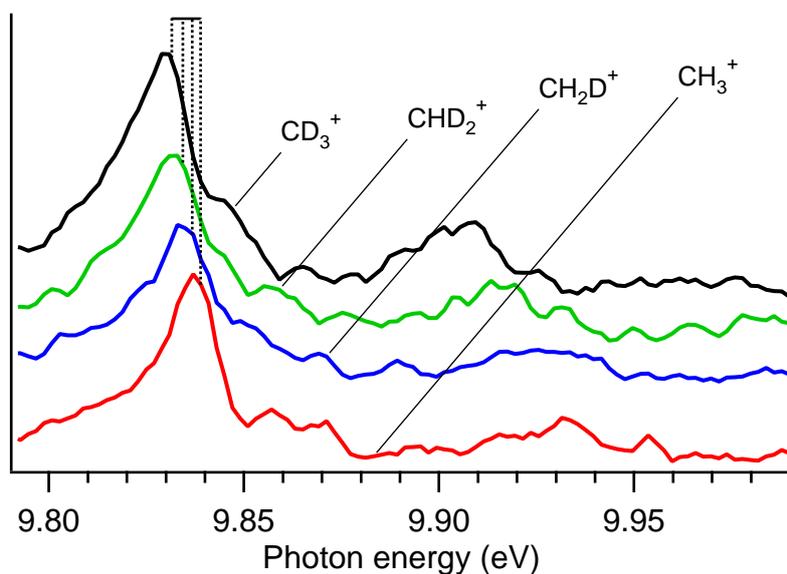


Figura 2.26 - Espectro de TPE experimental dos radicais CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3 (TPEPICO de $m/z = 15, 16, 17$ e 18) produzidos pela pirólise dos precursores CH_3NO_2 , CH_2DNO_2 , CHD_2NO_2 e CD_3NO_2 em função da energia do fóton ($\Delta E_{\text{foton}} = 5.9$ meV e $\Delta E_{EC(e^-)} = 9$ meV).

espécies deuteradas. Para a simulação utilizamos constantes rotacionais publicadas por Sears *et al.* [80] para o CD_3 , para o CD_3^+ foram utilizadas as constantes rotacionais obtidas por Schulenburg *et al.* [2] e constante de distorção centrífuga obtida por Kraemer *et al.* [77]. A largura a meia altura da função do aparelho (fwhm) é aproximadamente 9 meV para este espectro. Um melhor ajuste entre simulação e o espectro experimental foi encontrado a uma temperatura rotacional de 500 K e temperatura vibracional de 600 K.

Na figura 2.26 temos ilustrado os espectros TPE dos quatro isotopômeros do radical metil CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3 . Estes espectros foram obtidos simultaneamente à partir da técnica de coincidência de foto-elétrons de limiar com foto-íons ($m/z = 15, 16, 17$ e 18). Os radicais foram produzidos pela pirólise dos isotopômeros deuterados do nitrometano CH_3NO_2 , CH_2DNO_2 , CHD_2NO_2 e CD_3NO_2 , obtidos à partir de uma mistura de CH_3NO_2 e CD_3NO_2 já detalhada na seção D.1. A grande vantagem deste resultado e desta técnica é que nos permite analisar o espectro obtido para as quatro espécies simultaneamente com as mesmas condições experimentais e mesmas energias de fótons. Apesar do sinal obtido ser menos intenso comparado a um obtido separadamente.

No espectro TPE ilustrado na figura 2.26 observamos que o pico central das espécies desloca-se gradativamente para menores energias de fóton de CH_3 para CH_2D , CHD_2 e CD_3 , seguindo a variação de energia de ionização dado pelas linhas pontilhadas que representam resultados obtidos com a espectroscopia ZEKE de alta precisão [2]. Encontramos um deslocamento de 7 meV entre o espectro de TPE dos radicais CH_3 e CD_3 , que está em excelente acordo com o resultado de alta precisão obtido por Schulenburg *et al.* [2] de 59.8 cm^{-1} (7.4 meV). Podemos verificar também um deslocamento visível para a outra estrutura que representa um quantum de excitação no modo de vibração OPLA ν_2 para CH_3 e CD_3 , ν_4 para CH_2D e CHD_2 . Uma segunda conclusão que podemos obter da análise do espectro representado na figura 2.26 é que podemos obter CH_2D e CHD_2 selecionado com um quantum de excitação no modo de vibração OPLA pela técnica de TPEPICO.

Podemos também obter informações sobre as frequências ν_2^+ e $2\nu_2^+$ para CH_3^+ e CD_3^+ (e igualmente de ν_4^+ para CH_2D^+ e CHD_2^+) à partir da análise da posição das bandas 2_1^1 , 2_2^2 e 2_0^2 . Elas estão relacionadas nas seguintes equações :

$$E(2_1^1) = EI + \nu_2^+ - \nu_2 \quad (2.7)$$

$$E(2_2^2) = EI + 2\nu_2^+ - 2\nu_2 \quad (2.8)$$

$$E(2_0^2) = EI + 2\nu_2^+. \quad (2.9)$$

A frequência vibracional ν_2^+ (ou ν_4^+ para CH_2D^+ e CHD_2^+) pode ser obtida à partir da equação 2.7 e $2\nu_2^+$ pela equação 2.8 ou pela equação 2.9. Como as bandas vibracionais são rotacionalmente alargadas, para uma melhor determinação das frequências vibracionais, é necessário fazer uma análise rotacional como mostrado no decorrer do texto (figuras 2.21

e 2.25). Se nenhuma análise rotacional pode ser realizada, ainda é possível determinar as frequências vibracionais, com uma menor precisão, considerando o máximo dos picos.

Foram realizados alguns destes procedimentos para determinar as frequências vibracionais do modo de vibração OPLA. Por exemplo, o melhor ajuste para a posição em energia da transição 2_1^1 para o CH_3^+ e CD_3^+ à partir da comparação com a simulação foi encontrado para a frequência vibracional ν_2^+ igual a 1387 cm^{-1} (CH_3^+) e 1085 cm^{-1} (CD_3^+), onde foram utilizadas a frequência vibracional ν_2 para CH_3 obtido por Yamada *et al.* [72] de 606.453 cm^{-1} e para o CD_3 igual a 457.8 cm^{-1} obtida por Frye *et al.* [79].

Os valores encontrados estão ilustrados na tabela 2.5 juntamente com valores já existentes na literatura. Os valores obtidos à partir da análise dos contornos rotacionais foram determinados com uma precisão de $\pm 15 - 25 \text{ cm}^{-1}$, levando em consideração a incerteza nos valores relativos da energia dos fótons e do erro de ajuste entre espectro simulado e o espectro experimental. Os valores em parênteses ilustrados na tabela 2.5 representam valores estimados correspondentes a determinação sem o uso da análise rotacional.

Os melhores valores encontrados para a frequência fundamental do modo OPLA são 1387, 1299, 1188 e 1085 para os isotopômeros CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ e CD_3^+ , respectivamente, e estão de bom acordo com os resultados teóricos encontrados por Peter Botschwina de 1404, 1308, 1205 e 1090 cm^{-1} . Todos os valores experimentais, entretanto, são inferiores de $5 - 17 \text{ cm}^{-1}$ (1–2 meV). Esta diferença sistemática pode ser atribuída à incerteza na calibração da energia do fóton. A razão $\nu_2^+(\text{CH}_3^+)/\nu_2^+(\text{CD}_3^+)$ para as frequências experimentais é de 1.278 ± 0.025 que é consistente com o valor encontrado de 1.288 dos cálculos teóricos de maior precisão (n=Q) realizados por Peter Botschwina [25].

Nosso melhor resultado experimental para a frequência $2\nu_2^+$ (CH_3^+) é de $2777 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$, está em excelente acordo com o valor encontrado por P. Botschwina de 2787 cm^{-1} à partir de modelos 2D (tabela 2.2), mas 30 cm^{-1} inferior ao valor obtido com cálculos VCI (olhar nota de rodapé da tabela 2.2). O maior desacordo entre resultados experimentais e teóricos é para a frequência de vibração do modo $2\nu_2^+$. Isto pode ser associado a esta frequência ter sido derivada da diferença de energia entre as bandas 2_2^2 e 2_0^0 , sendo assim mais sensível a erros da calibração da energia dos fótons. Este desacordo pode ser também explicado devido ao fato que a razão sinal ruído nas medidas da transição 2_2^2 que é menor do que para a transição 2_1^1 . Ainda assim, a diferença entre os resultados experimentais e os teóricos estão ligeiramente fora da barra de erro.

Tabela 2.5 - Termos de energia vibracional $T(n_1^+, n_2^+)$ (em cm^{-1}) do modo de vibração OPLA para o cátion metil, ν_2^+ e $2\nu_2^+$ (CH_3^+ e CD_3^+) e ν_4^+ (CH_2D^+ e CHD_2^+).

	CH_3^+		CD_3^+	
	ν_2^+	$2\nu_2^+$	ν_2^+	$2\nu_2^+$
Este trabalho	$1387 \pm 15^{4,7}$	$2777 \pm 25^{4,6}$	$1085 \pm 15^{4,8}$	–
Dyke <i>et al.</i> ^{1,2}	$1406 \pm 30^{2,4}$	$2738 \pm 60^{2,4}$	$1098 \pm 20^{2,4}$	$2136 \pm 40^{2,4}$
	$1366 \pm 20^{1,4}$	$2760 \pm 20^{2,4}$	$1088 \pm 20^{1,4}$	$2100 \pm 30^{1,4}$
	–	$2790 \pm 20^{1,5}$	–	$2170 \pm 40^{1,5}$
Koenig <i>et al.</i> ²	1356^4	2672^4	–	–
	–	2720^5	–	–
Liu <i>et al.</i> ³	1359 ± 7	–	–	–
	CH_2D^+	CHD_2^+		
	ν_4^+	ν_4^+		
Este trabalho	$(1299)^{4,8}$	$1188 \pm 15^{4,8}$		

¹Espectroscopia do foto-elétron com lâmpada de Ne I [38]. ²Espectroscopia do foto-elétron com lâmpada de He I [36–38]. ³“Heavy electron” Espectroscopia do foto-elétron [39]. ⁴Obtido à partir das medidas das transições 2_1^1 ou 2_2^2 para CH_3^+ e CD_3^+ , e 4_1^1 para CH_2D^+ e CHD_2^+ (equações 2.7 e 2.8) com as frequências dos neutros $\nu_2(\text{CH}_3) = 606.5 \text{ cm}^{-1}$ [72], $\nu_4(\text{CH}_2\text{D}) = 560.5 \text{ cm}^{-1}$ [76], $\nu_4(\text{CHD}_2) = 510 \text{ cm}^{-1}$ [81], $\nu_2(\text{CD}_3) = 457.8 \text{ cm}^{-1}$ [72], $2\nu_2(\text{CH}_3) = 1288.1 \text{ cm}^{-1}$ [72] e $2\nu_2(\text{CD}_3) = 965.7 \text{ cm}^{-1}$ [79]. ⁵Determinado à partir da transição 2_0^2 . ⁶Espectro de foto-elétron de limiar da figura 2.20. ⁷Espectro TPE ilustrado na figura 2.21. ⁸Espectro TPE ilustrado na figura 2.26 (e também figura 2.25 para o CD_3).

Os valores obtidos por Koenig *et al.* [36,37] para ν_2^+ e $2\nu_2^+$ no seu estudo de espectroscopia de foto-elétrons do CH_3 são definitivamente muito inferiores comparados aos resultados obtidos neste trabalho, mas é difícil discutir esta diferença uma vez que não fornecido nenhuma barra de erro no trabalho realizado por Koenig *et al.*. Várias determinações para as frequências ν_2^+ e $2\nu_2^+$ foram reportadas por Dyke *et al.* [38] para CH_3^+ e CD_3^+ em um estudo de espectroscopia de foto-elétron com uma precisão entre ± 20 e $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$, que é compatível com os resultados obtido neste trabalho.

O valor de ν_2^+ obtido por Liu *et al.* [39] para o CH_3^+ de $1359 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, em experimentos de espectroscopia de imagem de pares de íons (IPIS) é muito inferior ao obtido neste trabalho experimental e pelos cálculos realizados por Botschwina de 28 e 45 cm^{-1} , respectivamente, especialmente no que diz respeito a alta precisão reportada pelos autores. O valor obtido para ν_4^+ também é inferior ao valor obtido por Botschwina [25] de 24 cm^{-1} . Como já discutido, a precisão fornecida pelos autores para a determinação de ν_2^+ e ν_4^+ é muito enigmático, e acreditamos que esteja subestimado pelas seguintes razões : (i) a observação experimental feita no experimento IPIS foi realizada em uma grande gama de

energia de 1000 cm^{-1} onde as duas bandas se sobrepõem, (ii) o passo de energia utilizado parece um pouco grande para descrever 11 picos rotacionais, (iii) eles consideram somente a constante rotacional B para o CH_3^+ .

Para CH_2D^+ e CHD_2^+ os valores obtidos neste trabalho (tabela 2.5) são os primeiros valores experimentais para a frequência do modo de vibração OPLA ν_4^+ .

D..2.2 Análise vibracional para o CF_3^+

Na figura 2.27 está ilustrado o espectro TPE do radical trifluorometil, este espectro foi obtido em uma gama de energia de fóton entre 8.8 e 12.24 eV. Podemos verificar neste espectro um lento aumento no sinal dos foto-elétrons de limiar detectados entre 9 e 9.7 eV. Este comportamento já era esperado por causa da mudança de geometria entre o estado eletrônico do neutro e do cátion. Neste espectro podemos observar também na região entre 10.3 – 11.6 eV a presença de algumas estruturas em forma de picos acentuados. Na realidade essas estruturas correspondem a uma progressão de dois picos sempre com o mesmo período de 0.102 eV (819 cm^{-1}) e separados entre si de 0.020 eV (162 cm^{-1}).

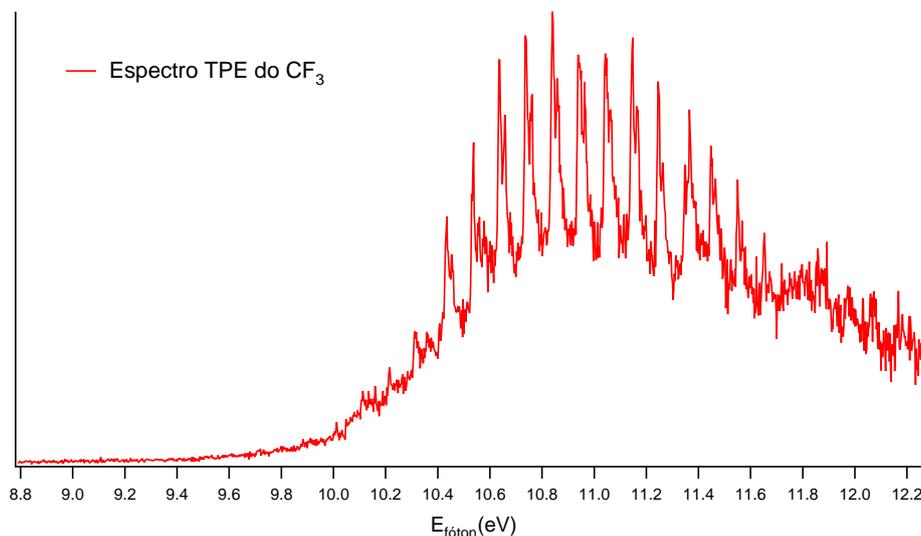


Figura 2.27 - Espectro de TPE experimental do radical CF_3 (TPEPICO de $m/z = 69$) produzidos pela pirólise do precursor C_3F_6 em função da energia do fóton ($\Delta E_{\text{fóton}} = 7\text{ meV}$ e $\Delta E_{\text{EC}(e^-)} = 9\text{ meV}$).

Para a interpretação destas estruturas, foi realizado uma simulação do espectro TPE envolvendo transições entre os modos vibracionais de alongamento simétrico no plano (ou

em inglês *breathing mode*) ν_1 e o modo de vibração simétrico OPLA ν_2 . A simulação consistiu da multiplicação do fator de Boltzmann ($e^{-E_i/kT_{vib}}$) pelos fatores de Franck-Condon determinados por Bowman *et al* [41] das transições⁷ $(0,0) \rightarrow (0, n_2^+)$, $(1,0) \rightarrow (0, n_2^+)$, $(0,1) \rightarrow (0, n_2^+)$, $(1,1) \rightarrow (0, n_2^+)$, $(0,0) \rightarrow (2, n_2^+)$, $(1,0) \rightarrow (1, n_2^+)$, $(0,1) \rightarrow (1, n_2^+)$, $(1,1) \rightarrow (1, n_2^+)$, $(0,0) \rightarrow (3, n_2^+)$ e $(1,0) \rightarrow (2, n_2^+)$.

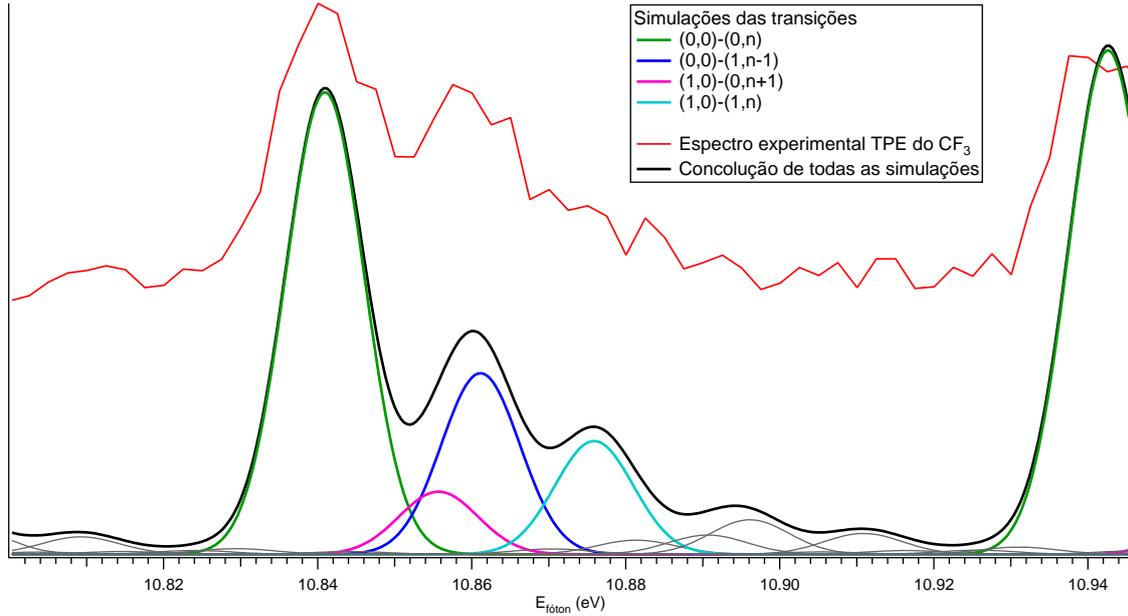


Figura 2.28 - Espectro de TPE experimental (ampliação do espectro ilustrado na figura 2.27 na gama de energia de fóton de 10.80 – 10.945 eV) do radical CF_3 (vermelho) e simulações do espectro experimental.

Na figura 2.28 está ilustrada uma ampliação do espectro TPE experimental ilustrado na figura 2.29 em uma gama de energia de fótons entre 10.8 à 10.95 eV, esta gama corresponde a uma das sequências de picos da progressão. Nesta figura está também ilustrado o espectro TPE simulado para cada uma das transições citadas acima separadamente, como também a convolução de todas estas (curva violeta). Para a simulação deste espectro foi utilizado as frequências do modo ν_1 e ν_2 para o CF_3 de 701 cm^{-1} e 1089 cm^{-1} , obtidos experimentalmente por Carlson *et al* [82] e Bozlee *et al* [83], respectivamente. Os espectros simulados foram convoluídos por uma função gaussiana cuja largura a meia altura corresponde a resolução esperada do espectro experimental, no caso, 8 meV . Para o posicionamento destas transições foram utilizados os valores de $\nu_1^+ = 980 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_2^+ = 819$

7. Aqui escolhemos representar as transições $(n_1\nu_1, n_2\nu_2) \rightarrow (n_1^+\nu_1^+, n_2^+\nu_2^+)$ como $(n_1, n_2) \rightarrow (n_1^+, n_2^+)$.

cm^{-1} . O melhor acordo entre o espectro experimental e a simulação foi encontrado para uma temperatura vibracional (T_{vib}) de 350K.

Podemos verificar na figura 2.28 que a primeira estrutura do espectro experimental (em vermelho) situada a energia de fóton de 10.84 eV pode ser interpretada de acordo com os resultados da simulação, como a transição $(0,0) \rightarrow (0,18)$ (ilustrada em verde). Em relação a interpretação da segunda estrutura localizada a 10.86 eV do espectro experimental (em vermelho), foram realizadas diversas simulações com diferentes valores de temperaturas rotacionais. Após a análise destas simulações concluímos que esta estrutura localizada a 10.86 eV é associada a transição $(0,0) \rightarrow (1,17)$ (em azul escuro). Esta atribuição nos indica que o valor proposto por Bowman *et al* para ν_1^+ de 1041 cm^{-1} é superestimado em relação ao que observamos no espectro experimental. O melhor valor encontrado que acorda os resultados experimentais e simulação é de 980 cm^{-1} para a frequência de vibração do modo ν_1^+ , 819 cm^{-1} para a frequência de vibração do modo ν_2^+ e uma energia de ionização adiabática de 9.01 eV, considerando o modelo harmônico para ν_2^+ .

Na figura 2.29 temos ilustrado o espectro do TPE experimental juntamente com a simulação do espectro à partir da convolução de todas as transições listadas acima (curva preta ilustrada no gráfico 2.28). Estas duas estruturas acentuadas foram interpretadas como sendo as progressões $(0,0) \rightarrow (0,n)$ e $(0,0) \rightarrow (1,n-1)$. O "fundo" encontrado neste espectro pode ser interpretado em parte pelas contribuições no sinal das outras transições já citadas acima, ou mais provavelmente a uma grande excitação rotacional de cada uma destas transições vibrônicas consideradas.

No espectro experimental ilustrado na figura 2.29(a) verificamos que as estruturas observadas a energias de fótons superiores a 11.44 eV não podem ser interpretadas pelas simulações utilizadas neste trabalho. Uma das explicações possíveis para este desacordo seria a existências de contribuições neste espectro de elétrons provenientes de processos de autoionizações ressonantes. Uma outra possível origem desse desacordo seria de deficiências nos cálculos *ab initio*. Estas duas possibilidades podem explicar também a diferença entre a razão entre as intensidades das duas estruturas encontradas no espectro experimental e o simulado.

Na tabela 2.6 estão ilustrados a comparação dos valores propostos neste trabalho para as frequência de vibração ν_1^+ e ν_2^+ com valores encontrados na literatura. Ao nosso conhecimento o valor obtido para a frequência do modo ν_1^+ neste trabalho é o primeiro valor

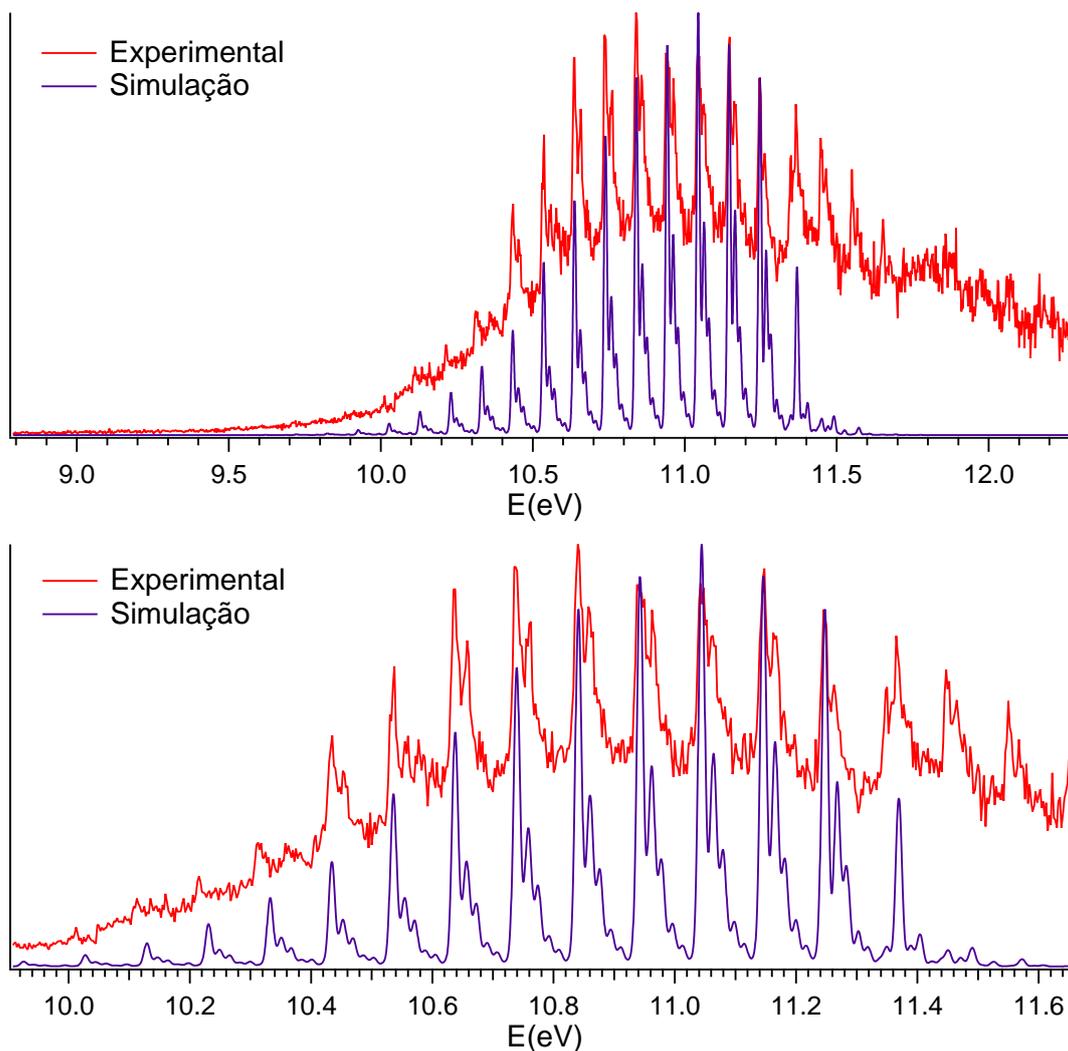


Figura 2.29 - (a) Espectro de TPE experimental do radical CF_3 função da energia do fóton e simulação do espectro experimental. (b) Ampliação dos espectros ilustrados em (a).

experimental proposto para este modo. Valores teóricos de 1041 cm^{-1} e 1059 cm^{-1} foram propostos por Bowman *et al* [41] e Horn *et al* [85] para a frequência de vibração do modo ν_1^+ , respectivamente. Estes valores teóricos de ν_1^+ estão um pouco superestimado em relação ao valor encontrado neste trabalho. Para o modo de vibração ν_2^+ o resultado obtido neste trabalho está em excelente acordo com os resultados experimentais, obtidos em um estudo de fase gasosa realizado por Lifshitz e Chupka [31] de 830 cm^{-1} e em um estudo de matriz realizado por Forney *et al.* [84] de 798 cm^{-1} . E está também em ótimo acordo com os valores propostos por Bowman *et al* [41] e Horn *et al* [85] de 804 cm^{-1} e 805 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 2.6 - Frequências vibracionais em cm^{-1} do estado eletrônico fundamental do cátion CF_3^+ .

	CF_3^+				
	Exp. ¹	Exp. ²	MM ³	CEPA-1 ⁴	Este trabalho
$\nu_1^+(a_1')$	–	–	1041	1059	980 ± 27
$\nu_2^+(a_2'')$	798.1	830	804	805 ± 5	819 ± 25
$\nu_3^+(e')$	1662.4	–	1642	–	–
$\nu_4^+(e')$	–	–	632	–	–

¹Obtidos em um estudo de matriz realizado por Forney *et al.* [84]. ²Obtidos em um estudo de fase gasosa por realizado por Lifshitz e Chupka [31]. ³Valores teóricos obtidos pelo código MULTIMODO em trabalho publicado por Bowman *et al.* [41]. ³Valores teóricos obtidos à partir da aproximação *coupled electron pair* CEPA-1 em um trabalho publicado por Horn *et al.* [85].

Em relação a determinação da energia de ionização adiabática do CF_3 , existe uma grande discussão na literatura dos últimos anos em torno de seu valor preciso [41, 85–93]. Este debate resume-se na discussão em torno de dois grupos de valores, estas duas vertentes estão muito bem exploradas no artigo de Botschwina *et al* [92]. Porém, quero enfatizar que este trabalho não tem o objetivo de fornecer valores com alta precisão para energia de ionização adiabática do CF_3 . O valor proposto por este trabalho para energia de ionização é de 9.01 eV e se situa muito bem no grupo de valores defendidos por P. Botschwina.

E. Síntese

Neste trabalho foram obtidos pela primeira vez espectros de foto-elétrons de limiar dos radicais metil (CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3) e trifluorometil (CF_3). Mostramos que podemos produzir o cátion metil com um e dois quanta de excitação no modo de vibração OPLA em seu estado eletrônico fundamental para a realização de futuros estudos de sua reatividade. A partir da análise dos espectros fomos capazes de obter as frequências ν_2^+ e $2\nu_2^+$ para o CH_3^+ e o CD_3^+ com maior precisão que já existente na literatura e foi determinada pela primeira vez experimentalmente a frequência do modo OPLA ν_4^+ para os cátions CH_2D^+ , CHD_2^+ .

Em relação ao estudo do cátion CF_3^+ , verificamos uma grande excitação nos modos de vibração ν_1 e ν_2 . Porém, diferentemente da excitação do CH_3^+ , populamos uma grande gama de estados vibracionais envolvendo os modos ν_1 e ν_2 . Neste estudos pudemos determinar experimentalmente, considerando um modelo harmônico, a frequência dos modos ν_1^+ e ν_2^+

e estimar um valor para a energia adiabática de fotoionização do CF_3 .

Capítulo 3

Espectroscopia PFI-ZEKE do radical metil CH_3 e NO

Este capítulo é destinado a caracterização rotacional do cátion metil. Este trabalho consistiu em medidas envolvendo a radiação VUV laser do Centro de Laser da Universidade Paris Sul XI (CLUPS), em Orsay na França, juntamente com a técnica de espectroscopia por campo pulsado PFI-ZEKE. As etapas que constituíram este trabalho consiste :

- Geração da radiação VUV laser à partir da mistura de 4 ondas ;
- Construção de um espectrômetro de ionização por campo pulsado (PFI-ZEKE) ;
- Optimização do novo espectrômetro PFI-ZEKE com a utilização de uma molécula bem estudada (NO) ;
- Produção do radical metil pela técnica de pirólise rápida em jato molecular pulsado à 10 Hz ;
- Medidas de espectros de ionização por campo pulsado do NO e do CH_3 .

Este capítulo está organizado da seguinte maneira : Após uma breve introdução, será discutido as técnicas de espectroscopia utilizada neste estudo e a geração da radiação laser VUV. A técnica de produção do radical metil não será discutida neste capítulo, uma vez que ela já foi apresentada no capítulo 2. Posteriormente, será apresentada a descrição experimental e finalmente serão discutidos os resultados obtidos sobre os radicais NO e CH_3 .

A. Introdução

Como já mencionado na introdução do capítulo 2, existe um certo número de estudos de espectroscopia infravermelha de alta resolução onde eles observaram a transição entre o estado vibracional fundamental e o estado com um quanta de excitação no modo de alongação assimétrico ν_3 do cátion CH_3^+ [33–35]. Assim, eles foram capazes de determinar constantes rotacionais muito precisas, tanto para o estado fundamental quanto para o estado excitado no modo ν_3 . Porém, para o modo de vibração OPLA ν_2 e de alongação simétrica no plano ν_1 , até o presente momento, nenhum estudo de alta precisão foi reportado para o cátion CH_3^+ . A motivação deste trabalho é obter o espectro rotacional do cátion metil na região energética correspondente a um quanta de vibração no modo de vibração ν_2 pela técnica de ionização por campo pulsado PFI-ZEKE. Existem um certo número de estudos envolvendo estudos do cátion metila à partir desta técnica, porém sempre envolvendo o estado vibracional fundamental. Blush *et al.* [1] obtiveram espectros de rotação do cátion, correspondente ao estado vibracional fundamental, pela utilização da técnica de ionização por campo pulsado PFI-ZEKE, onde eles obtiveram o cátion CH_3^+ com uma temperatura rotacional de 250 K. Schulenburg *et al.* [2,3], posteriormente obtiveram um espectro PFI-ZEKE do cátion metil, neste mesmo estado vibracional, mais com uma temperatura rotacional de 40K.

A diferença das temperaturas rotacionais obtidas deste dois trabalhos se deve ao fato que no trabalho realizado por Blush *et al.* o radical foi produzido pela técnica de pirólise rápida enquanto que no trabalho realizado por Schulenburg *et al.* foi utilizada a técnica de fotólise para a produção do radical.

Até o presente momento nada em relação a rotação dos estados vibracionalmente excitados do cátion metil foi relatado. Esta é a motivação dos trabalhos que serão descritos neste capítulo.

B. Técnicas experimentais

B.1 Técnica de ionização por campo pulsado

Em 1984 foram apresentados os primeiros trabalhos descrevendo uma nova técnica, capaz de resolver as estruturas rotacionais dos cátions. Nestes trabalhos foram obtidos espectros do cátion NO^+ com uma resolução de 1.2 cm^{-1} [17]. O procedimento experimental

para obtenção destes espectros consistiu da utilização de um espectrômetro de tempo de voo e da aplicação de um pulso elétrico para a extração dos foto-elétrons. O pulso utilizado fazia com que no momento da fotoionização todos os eletrodos na região de ionização se encontrassem a 0 V e após um determinado tempo aplicava-se um campo elétrico para a extração destes foto-elétrons. Na época, esta alta resolução foi associada à melhor discriminação temporal entre os foto-elétrons energéticos e os foto-elétrons de limiar, proveniente do retardo entre o momento da fotoionização e a extração dos foto-elétrons [50].

Mas em 1988, foi observado que a energia de ionização obtida pela espectroscopia ZEKE era menor que os valores obtidos à partir da extrapolação de Rydberg. Foi verificado também que este desvio era correlacionado com o valor das tensões utilizadas [19]. A partir de então foi constatado que os sinais obtidos na espectroscopia ZEKE não eram de foto-elétrons de energia cinética nula (foto-elétrons de limiar) mas sim de **elétrons** de energia cinética nula **provenientes da ionização devido a aplicação de um campo elétrico** de estados super excitados que convergem para cada limiar de ionização da molécula (estados de Rydberg). A partir deste momento a técnica é então chamada de espectroscopia PFI-ZEKE, onde PFI significa *Pulsed Field Ionization* em inglês, ou em português Ionização por Campo Pulsado.

Antes de prosseguir a discussão sobre esta técnica, farei uma breve discussão sobre os estados de Rydberg de uma molécula.

- **Estados de Rydberg**

Temos que uma molécula em um estado eletrônico de Rydberg possui o elétron da camada externa deslocalizado com relação ao resto da molécula (núcleos e os outros elétrons). Por simplificação, a molécula pode ser descrita como um núcleo iônico (AB^+) e um elétron de Rydberg. Neste caso, a função de onda deste elétron assume um caráter atômico, sendo descrita através de um modelo hidrogenóide.

- **Modelo Hidrogenóide** : Uma primeira aproximação para descrever estes estados de Rydberg é considerar este núcleo iônico AB^+ como sendo uma carga pontual (figura 3.1). Assim a solução para as funções de onda eletrônica são funções de onda estacionárias de um partícula em um campo coulombiano (campo central ($1/r$)), onde r seria a distância da posição do elétron com relação ao centro de massa do núcleo iônico. Este modelo é o chamado modelo hidrogenóide. Os níveis

de energia eletrônico ($E_{n,k}$) relativos aos limiares de ionização (EI_k) neste modelo são descritos como :

$$E_{n,k} = EI_k - \frac{R_y}{n^2}, \quad (3.1)$$

onde k representa os números quânticos do estado iônico (EI_k) o qual a série de Rydberg converge ($n \rightarrow \infty$) e R_y a constante de Rydberg corrigida pelas massas :

$$R_y = R_\infty \left(\frac{M_{AB}}{M_{AB} + m_e} \right), \quad (3.2)$$

sendo m_e e M_{AB} as massas do elétron de Rydberg e do núcleo iônico e R_∞ a constante de Rydberg ($10\,973\,7316\text{ cm}^{-1}$).

O elétron de Rydberg, em uma aproximação semi-clássica, realiza uma trajetória elíptica, com o núcleo iônico localizado em um dos seus focos, como representado na figura 3.1. Os parâmetros da trajetória a , b e x são relacionados aos números quânticos n , ℓ e m da seguinte maneira [94] :

$$a = n^2 a_0 \quad (3.3)$$

$$b = n \left(1 + \frac{\ell}{2} \right) a_0 \quad (3.4)$$

$$x = \left(1 + \frac{\ell}{2} \right)^2 a_0 \quad (3.5)$$

onde a_0 é o raio de Bohr (0.53 \AA).

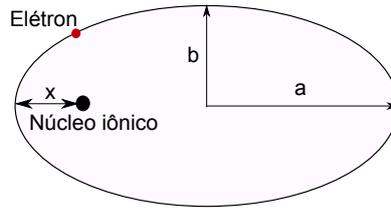


Figura 3.1 - Esquema clássico da trajetória do elétron de Rydberg em torno do núcleo iônico.

- **Modelo considerando o defeito quântico $\delta_{\ell,m}$** : Um modelo mais realista leva em consideração o tamanho do núcleo, sua polaridade, sua simetria, etc. Estas considerações são representadas por um parâmetro nomeado defeito quântico $\delta_{\ell,m}$. Este parâmetro leva também em consideração as interações não coulombianas entre

o núcleo iônico e o elétron de Rydberg (efeitos de penetração do elétron de Rydberg no núcleo iônico) e interações a grandes distâncias. A expressão que representa as energias destes estados é assim representada por :

$$E_{n,\ell,m,k} = EI_k - \frac{R_y}{(n - \delta_{\ell,m})^2} \quad (3.6)$$

onde o defeito quântico $\delta_{\ell,m}$ depende dos números quânticos do momento angular orbital ℓ do elétron de Rydberg e de sua projeção m no eixo do campo molecular. A relação entre o defeito quântico $\delta_{\ell,m}$ e o caráter penetrante destes estados é :

$$\begin{aligned} \delta_{\ell,m} \text{ grande} &\Rightarrow \ell \text{ e } m \text{ pequenos} &\Rightarrow \text{característica penetrante;} \\ \delta_{\ell,m} \text{ pequeno} &\Rightarrow \ell \text{ e } m \text{ grandes} &\Rightarrow \text{característica não penetrante.} \end{aligned}$$

Estados de Rydberg com características não penetrantes terão pequenos $\delta_{\ell,m}$ e se aproximam da aproximação hidrogenóide.

Todavia, como já havíamos visto, a técnica de espectroscopia do elétron de energia cinética zero pela ionização por campo pulsado (PFI-ZEKE) consiste da ionização seletiva dos estados de Rydberg com altos valores n ($n > 100$). A técnica PFI-ZEKE, do ponto de vista experimental, pode ser melhor compreendida através da figura 3.2. Após excitação via utilização da radiação laser (figura 3.2 (a)) a molécula é então submetida a um campo elétrico homogêneo \vec{F} causando uma queda na barreira de potencial de ionização da molécula [$6.12\sqrt{F/(Vcm^{-1})}$ em cm^{-1} ionização adiabática] como ilustrado na figura 3.2 (b). A expressão para o potencial (em unidades atômicas), no qual o elétron de Rydberg é submetido na presença de um campo externo \vec{F} (modelo hidrogênóide) é expressa como :

$$V(r) = -\frac{1}{|r|} + Fz \quad (3.7)$$

Ao submetermos estes estados a um campo elétrico resulta em uma quebra de degenerescência dos estados (E_n) de Rydberg. O levantamento desta degenerescência irá deslocar as energias destes estados para valores maiores (estados azuis, *blue states* em inglês) ou para valores menores (estados vermelhos, *red states* em inglês) [95].

Podemos representar os mecanismos de ionização por campo elétrico através de dois modelos, a ionização adiabática e diabática [95]. A maneira através da qual as moléculas

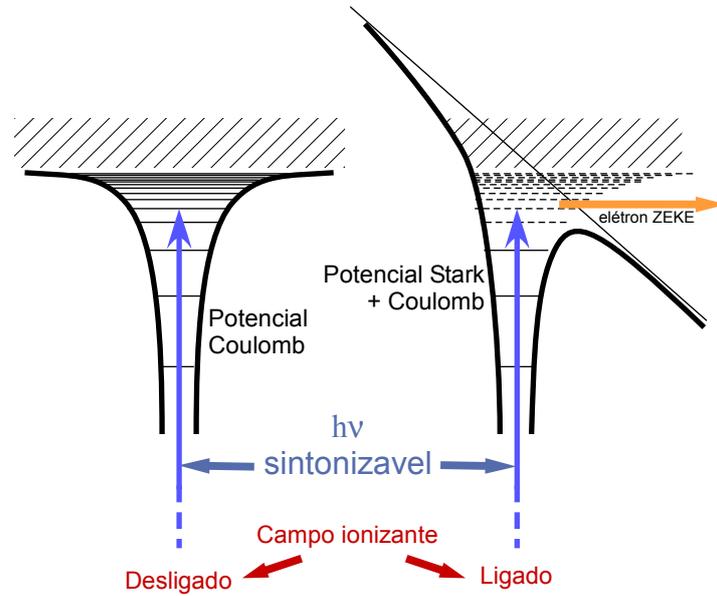


Figura 3.2 - Esquema da espectroscopia ZEKE por ionização por campo pulsado.

se ionizam, dita qual modelo deve ser usado. No nosso caso, onde há uma forte interação entre os campos coulombiano e externo, cabe a aproximação diabática. No caso da ionização diabática temos que as expressões que ilustram a queda da energia ΔE do limiar de ionização para os estados extremos vermelhos e azuis pode ser aproximadamente expressa por [3] :

$$\frac{\Delta E}{hc} \cong 4.35\sqrt{F/(Vcm^{-1})} \quad \text{Estados vermelhos} \quad (3.8)$$

$$\frac{\Delta E}{hc} \cong 2.35\sqrt{F/(Vcm^{-1})} \quad \text{Estados azuis (n} \approx 100) \quad (3.9)$$

A grande questão nos experimentos PFI-ZEKE era então, como estes estados de Rydberg poderiam sobreviver ao tempo de atraso aplicado entre o momento da excitação laser e a aplicação do campo elétrico, que é da ordem de alguns microsegundos. Sabemos que os estados envolvidos na espectroscopia PFI-ZEKE possuem número quântico principal n muito grandes ($n = 100 - 200$) sendo menos sensíveis a processos de decaimento (predissociação, autoionização). Porém o tempo de decaimento está relacionado também as características do momento angular orbital destes estados, que definem o carácter penetrante dos elétrons de Rydberg no núcleo iônico.

Temos que, na excitação laser, populamos estados com ℓ pequenos, e estes possuem a característica de penetração no núcleo iônico, o que os torna mais sensíveis a processos de decaimento. O tempo de vida associado a estados de Rydberg com altos valores de n e pequenos valores de ℓ é da ordem de n^3 (tempo de vida na escala de nanosegundo), o que não é suficiente para a sobrevivência destes em experimentos PFI-ZEKE (escala de microsegundos).

Uma explicação para este desacordo foi proposta por Chupka em 1993 [96], onde ele atribui a grande longevidade dos estados de Rydberg nos experimentos ZEKE à presença de campos residuais no espectromêtro, que provocariam uma mistura Stark entre estados com números quânticos orbitais ℓ grandes, reduzindo o carácter penetrante dos estados excitados ópticamente, aumentando o seu tempo de vida em um fator n . Ele propõe que o tempo de vida é também aumentado em um fator n devido a mistura de estados com diferentes valores de número quântico m , em consequência de campos inomogêneos criados pelos íons produzidos pelo processos de ionização direta (fotoionização devido a impulsão laser).

Assim atribui-se que os estados envolvidos na ionização pelo campo elétrico pulsado podem ser descritos como uma sobreposição de estados de Rydberg com diferentes valores de ℓ e m , com uma maior contribuição de estados com valores altos de ℓ e m . Esta técnica é uma técnica muito potente, mais também muito sensível, sendo sempre necessário encontrar a melhor condição experimental capaz de otimizar o processo de ionização pelo campo elétrico.

B..2 Fonte de radiação VUV

B..2.1 Mistura de quatro ondas (*four wave mixing*)

Para a produção da radiação laser VUV utilizamos o processo de mistura não-linear de frequências (*nonlinear frequency mixing*) [97]. A mistura é realizada em um material não-linear, transparente a radiação VUV, neste caso os gases [98]. Por simplicidade consideremos o caso da polarização não linear sujeito a irradiação por uma fonte monocromática :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (3.10)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são a segunda e a terceira ordem não linear da susceptibilidade, respectivamente. Como os gases são meios isotrópicos, temos que o termo de susceptibilidade elétrica de ordem 2, $\chi^{(2)}$, é nulo restando como primeiro termo não linear o termo de ordem 3, $\chi^{(3)}$. Assim para produzir um efeito não linear é necessário a utilização de três fótons. As possíveis misturas de frequências estão ilustradas no diagrama representado na figura 3.3.

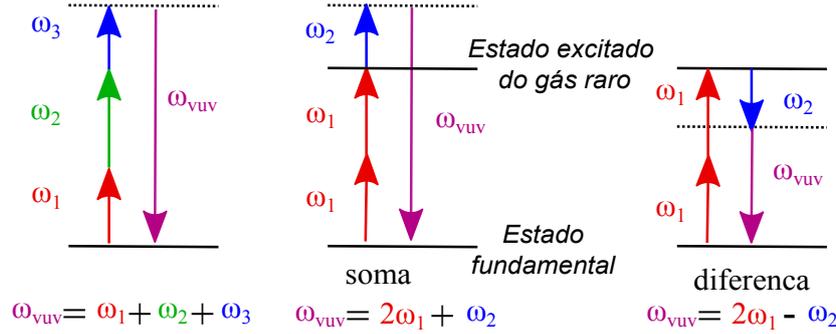


Figura 3.3 - Esquema de geração da radiação VUV à partir da mistura de 3 frequências

Para aumentar a eficiência da produção da radiação VUV é conveniente utilizar dois fótons, cuja a soma de suas frequências correspondam a uma ressonância de um estado excitado do gás nobre. Por razões de simplicidade é conveniente utilizar estes dois fótons com a mesma frequência, como ilustrado no esquema representado na figura 3.3 (b) e (c). Nestas condições podemos obter a frequência VUV (ω_{vuv}) das seguintes maneiras

$$\omega_{vuv} = 2\omega_1 + \omega_2 \quad \text{Soma} \quad (3.11)$$

$$\omega_{vuv} = 2\omega_1 - \omega_2 \quad \text{Diferença} \quad (3.12)$$

onde ω_1 é mantida fixo para a ressonância do gás nobre e ω_2 sintonizável (figura 3.3 (b) e (c)) fornecendo uma radiação VUV ω_{VUV} sintonizável.

A potência da radiação VUV (P_{VUV}) gerada por estes processos ($2\omega_1 \pm \omega_2$) é expressa como :

$$P_{VUV} \propto P_1^2 P_2 N^2 (\chi^{(3)})^2 F \quad (3.13)$$

onde P_i é a potência da radiação com frequência ω_i ($i=1$ e 2), N é a densidade do gás e $\chi^{(3)}$ a susceptibilidade de ordem 3. F é um parâmetro de acordo de fase (*phase matching*), adimensional, expresso em função do (*wavevector mismatch*) desacordo entre os vetores

de onda Δk ($= k_{VUV} - (2k_1 \pm k_2)$) e do parâmetro confocal b_i das duas radiações usadas [99–101]. A potência da radiação VUV pode ser maximizada, para uma dada potência e parâmetro confocal dos lasers incidentes, variando-se a pressão do gás nobre na célula de geração VUV ou utilizando uma mistura de gases nobres (figura 3.4).

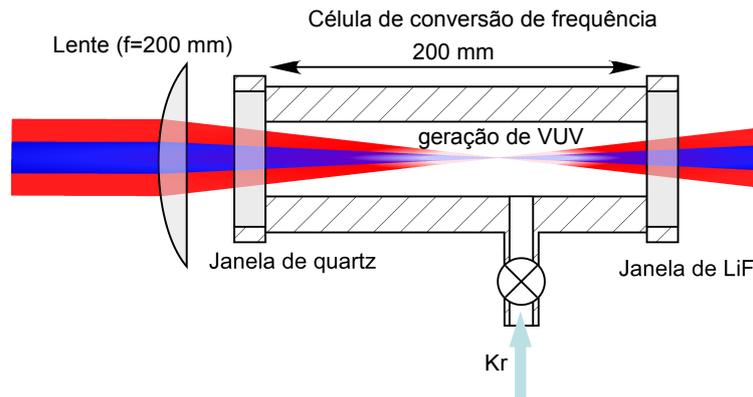


Figura 3.4 - Esquema da célula de geração da radiação laser VUV.

C. Experimental

C..1 Geração da radiação VUV

As experiências envolvendo a utilização da radiação VUV laser foram realizadas no Centro de Lasers da Université Paris Sud XI (CLUPS). Este centro foi inaugurado em junho de 2007 e faz parte do Polo de Lasers da Paris-Sud (POLA). O CLUPS é composto por três plataformas : O Servidor Laser (SELA), O Centro de Fotônica Biomédica (CPBM) e o LaseriX, sendo estas plataformas abertas a utilização de pesquisadores externos.

Os trabalhos foram realizados na plataforma SELA (figura 3.5) [102], que atualmente dispõe de 3 lasers de corantes pulsados à 10 Hz com largura de pulso entre 5–10 ns da Quantel (TDL90) [103]. Estes são excitados por um laser Nd–YAG YG981E, e cobrem uma gama espectral entre $4\mu\text{m}$ e 200nm com uma resolução de 0.05 cm^{-1} . Esta plataforma dispõe também de um laser OPO excitado por um laser Ng–YAG que cobre a região entre 2.6 e $11\mu\text{m}$ com uma resolução de até 0.005 cm^{-1} . De posse deste arranjo de lasers, juntamente com um sistema de geração da radiação VUV, a plataforma SELA cobre uma

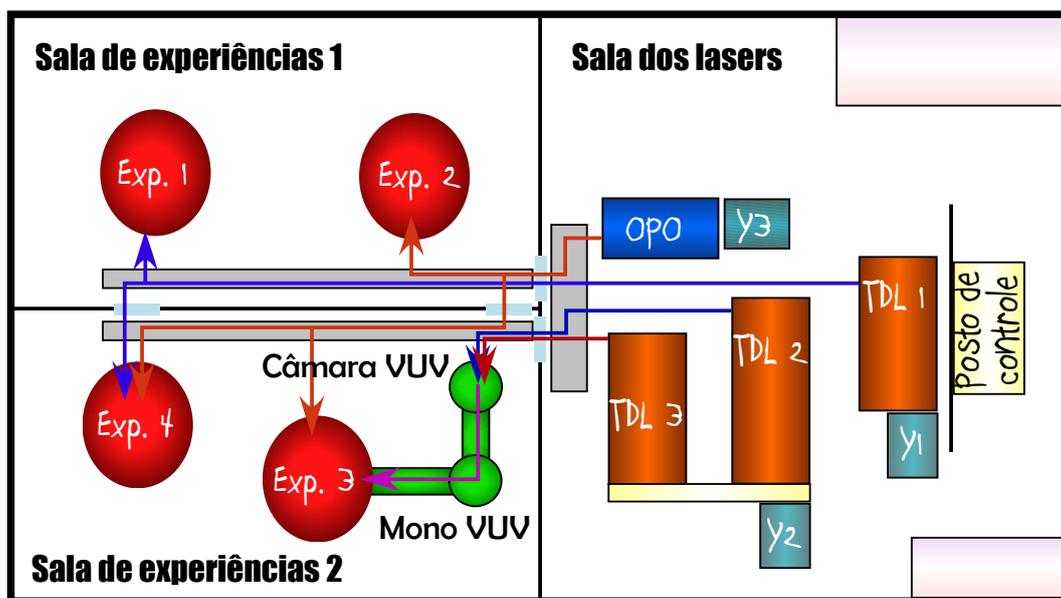


Figura 3.5 - Esquema da plataforma SELA do Centro de Laser da Université Paris Sud (CLUPS).

gama espectral de $11\mu\text{m}$ (IR) à 65 nm (VUV). Todos os lasers são sincronizados ($<1\text{ ns}$) por uma mesma unidade de controle de retardo, o que possibilita a realização de experimentos multi frequências.

Na figura 3.5 está representado o esquema do servidor de laser SELA, onde a direita temos a sala destinada aos lasers e a esquerda temos duas salas destinadas aos aparatos experimentais. O aparato utilizado para as experiências realizadas nesta tese foi o aparato experimental VUV (EXP. 3 na figura 3.5). Para a geração da radiação VUV foram utilizados os lasers de corantes TDL3 e TDL2, onde TDL3 é destinado a geração da frequência de ressonância ω_1 (UV) e TDL2 a geração da frequência sintonizável ω_2 (Visível), o esquema que demonstra a gama de energia obtida à partir da utilização destes dois lasers na geração da radiação VUV está ilustrado na figura 3.6.

As radiações lasers de frequência ω_1 e ω_2 são guiadas, sobrepostas e focalizadas na célula de geração da radiação VUV (ver figura 3.4). A célula de reação é simplesmente uma célula cilíndrica, como ilustrado na figura 3.4, fechada em suas extremidades por uma janela de quartzo (entrada dos laser ω_1 e ω_2) e uma janela de LiF de outro lado (saida dos lasers ω_1 , ω_2 e ω_{VUV}), esta última transmitindo a radiação VUV de energias inferiores a 11.8 eV . Uma vez gerada a radiação VUV ela é então separada e focalizada até

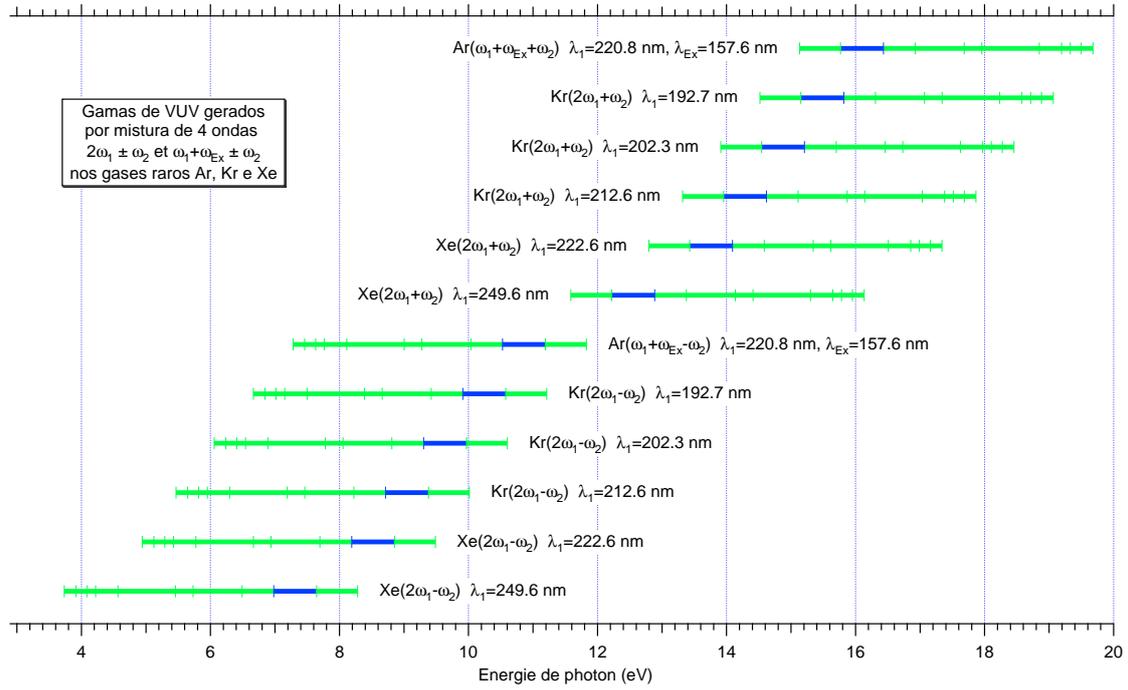


Figura 3.6 - Diagrama de energia de fótons VUV gerada na plataforma SELA do Centro de Laser da Université Paris Sud (CLUPS)

a montagem experimental ZEKE por um monocromador VUV (Jobin-Yvon) composto de uma rede toroidal de 600 ranhuras/mm (figuras 3.5 e 3.7). Medidas do fluxo da radiação VUV são realizadas graças a uma grade de ouro localizada a poucos centímetros da câmara de fotoionização e fotoexcitação.

Neste trabalho foram realizados estudos com os radicais NO e CH₃ na gama de energia entre 79260 – 79490 cm⁻¹ (9.838 – 9.867 eV). Para isto foi utilizado o processo de diferença $2\omega_1 - \omega_2$, com $2\omega_1$ sintonizado na ressonância da transição $5p[1/2,0] \leftarrow 4p$ do Kr ($2\omega_1 = 94092.862$ cm⁻¹, ou seja, $\lambda_1 = 212.554$ nm) [104].

Para trabalhar nesta gama de energia VUV foram utilizados os corantes DCM e uma mistura de DCM com LDS 698 nos laser TDL3 e TDL2, respectivamente, possibilitando obter $\lambda_1 = 212.554$ nm (a partir do processo de duplagem $1/\lambda_f + 1/\lambda_f$ seguido do processo de triplagem $2/\lambda_f + 1/\lambda_f$ em TDL3) e $\lambda_2 = 640 - 690$ nm (TDL2). Estes dois lasers de corantes foram bombeados com a frequência do segundo harmônico do laser Nd :YAG ($\lambda_d = 532$ nm).

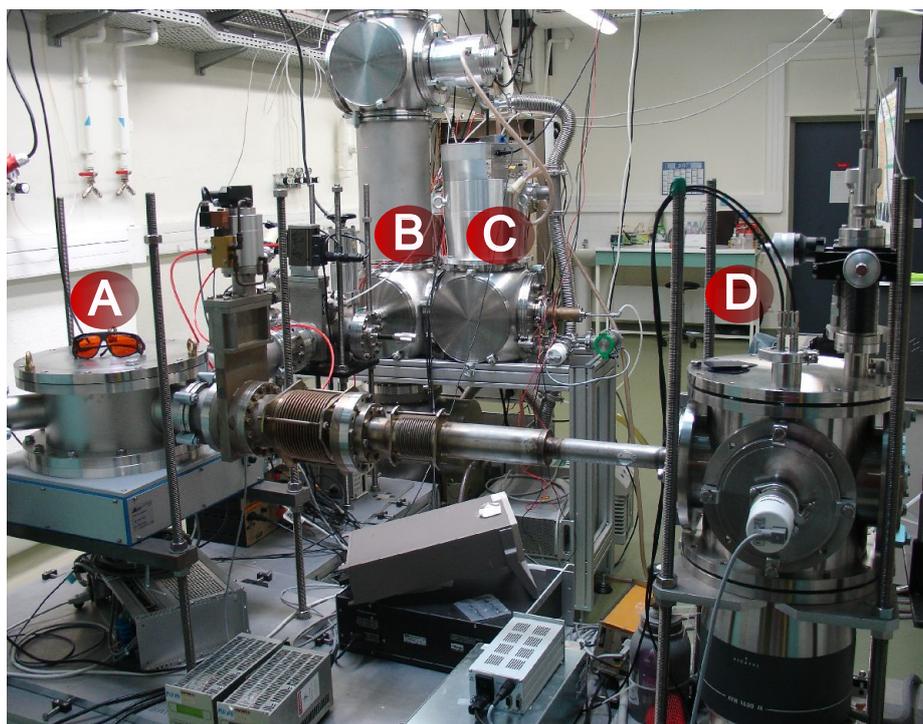


Figura 3.7 - Foto da montagem experimental com a linha VUV [(A) monocromador VUV + (D) câmara de geração da radiação VUV] e as câmaras de experiência [(B) câmara do espectrômetro (C) câmara do jato molecular] utilizada no centro de laser CLUPS.

C..2 Montagem experimental

Na figura 3.8 temos ilustrado um esquema da montagem experimental que consiste de duas câmaras : uma câmara destinada a expansão supersônica do gás molecular pulsado (à direita), onde está ilustrada a fonte de pirólise, e uma câmara destinada a interação da parte central do jato molecular (via utilização de um *skimmer* de 4 mm de diâmetro) com a radiação VUV laser. Esta ultima é destinada ao espectrômetro PFI-ZEKE. O jato molecular é pulsado e gerado graças a utilização de uma válvula solenoidal pulsada da General Valve, ilustrada na figura 3.9, e a fonte de pirólise utilizada é a mesma já descrita no capítulo 2. A válvula pulsada é sincronizada com o pulso da radiação VUV afim de fotoexcitar a parte frontal do jato molecular, onde se encontram as espécies mais frias.

A construção e otimização do espectrômetro PFI-ZEKE fez parte do trabalho realizado nesta tese. Este espectrômetro foi construído utilizando como modelo o espectrômetro utilizado por Frederick Merkt e colaboradores em l'ETH Zürich [2,3]. Os primeiros resultados obtidos partir da utilização deste espectrômetro fazem parte dos resultados ilustrados neste

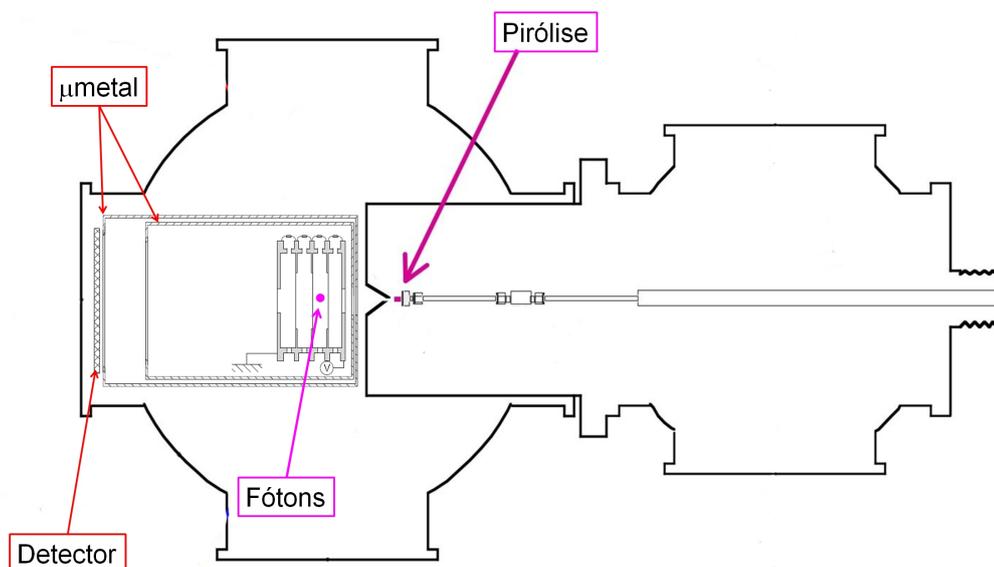


Figura 3.8 - Esquema da montagem experimental utilizada no centro de laser CLUPS.

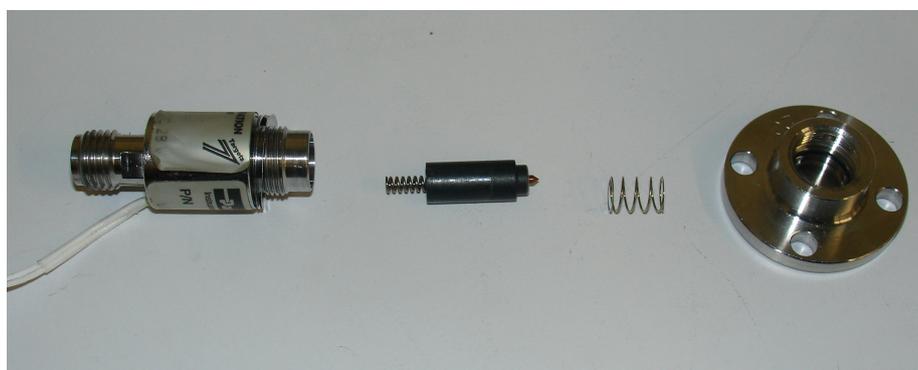


Figura 3.9 - Foto da válvula solenoidal pulsada da General Valve.

capítulo.

O espectrômetro consiste de um cilindro circular de comprimento total de 5.6 cm , composto por 5 placas de extração de aço inoxidável polidas conectadas entre si resistivamente (ver figuras 3.8 e 3.10). Estas placas são conectadas entre si resistivamente visando a criação de um campo homogêneo que pode chegar até 714 V/cm em seu interior. A região que compreende a fotoionização e fotoexcitação até a detecção em um detector MCP, é protegida por dois cilindros concêntricos de μ -metal com intuito de proteger de campos

magneticos externos. O detector MCP está localizado a 17.5 cm da região de interação com a radiação VUV.

Este espectrômetro pode ser utilizado em modo de detecção de íons ou de elétrons, dependendo da polarização utilizada nos eletrodos de extração e no detector MCP. Os modos de operação utilizados para a obtenção dos resultados que serão apresentados neste capítulo foram :

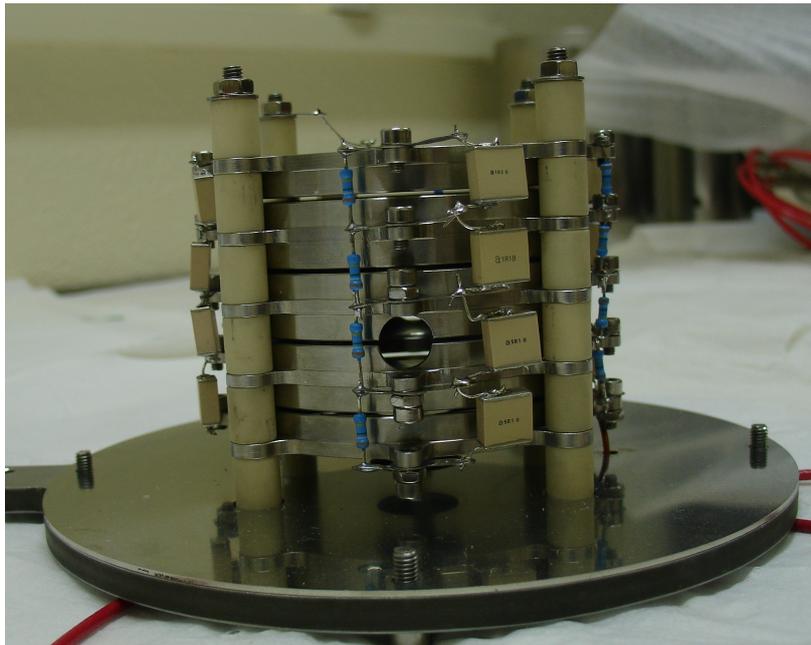


Figura 3.10 - Foto do espectrômetro PFI-ZEKE construído nesta tese.

- **Modo detecção de íons (Estudo de fotoionização)** : Esta parte do estudo consiste na otimização da pirólise (espectros de massa por tempo do voo) como também da aquisição de espectros da produção de íons em função da energia do fóton (*ion yield*). Este modo de detecção consiste de utilizar tensões DC positivas nas placas de extração e tensões negativas no detector MCP. Estes espectros são muito importantes para a compreensão dos espectros PFI-ZEKE, uma vez que a partir da análise destes espectros pode-se identificar processos de autoionização ressonante que podem contribuir para as intensidades no espectro PFI-ZEKE.
- **Modo detecção de elétrons (Estudo de fotoionização)** : Este modo consiste de utilizar tensões DC negativas nas placas de extração e tensões positivas no detector

MCP. Este modo de operação nos permite, em certas condições de funcionamento, obter espectros de foto-elétrons de limiar. A realização deste tipo de espectros é possível graças primeiramente a : grande discriminação dos foto-elétrons energéticos neste espectrômetro quando submetido a baixas tensões (0.178 V/cm) e a espectros de tempo de voo.

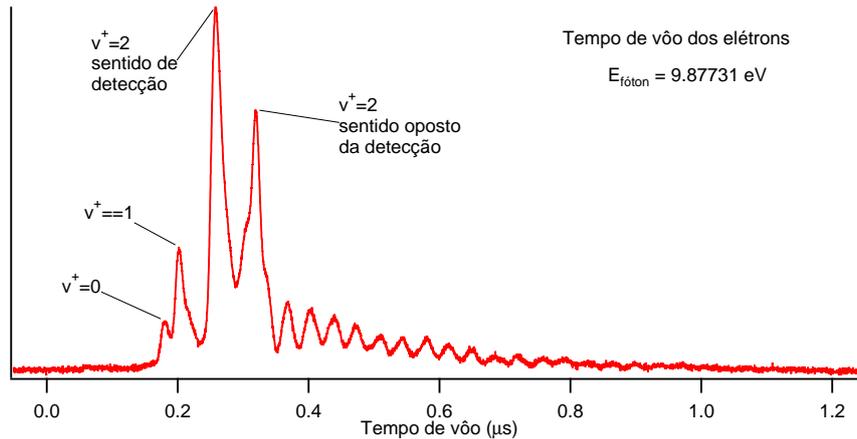


Figura 3.11 - Esquema da célula de geração da radiação laser VUV.

Na figura 3.11 temos ilustrado o espectro de tempo de voo dos foto-elétrons do NO a uma energia de fóton de 9.87731 eV. Nesta figura podemos observar 4 picos correspondentes a foto-elétrons associados aos estados vibracionais $v^+ = 0, 1$ e 2 do cátion NO^+ . Os dois primeiros picos são foto-elétrons energéticos provenientes de $v^+ = 0$ e 1 . Os dois picos com tempos de vãos mais longos estão associados ao estado vibracional $v^+ = 2$, sendo o primeiro referente a foto-elétrons ejetados no sentido da detecção e o segundo no sentido oposto. Neste espectro podemos verificar a grande discriminação dos foto-elétrons energéticos pela razão entre as intensidades dos picos. Nestas condições é possível obter um espectro de foto-elétrons de limiar pela integração do sinal de uma porta temporal localizada entre esses dois picos, analogamente como realizado na experiência discutida no capítulo 2.

- **Espectros PFI-ZEKE** : Estes espectros consistem na utilização da técnica de ionização por campo pulsado. Geralmente utiliza-se uma sequência de pulsos elétricos que permita ionizar as espécies excitadas em seus estados de Rydberg e discrimina-las dos foto-elétrons energéticos. Para a extração de elétrons PFI-ZEKE é utilizado

um gerador de pulsos (Agilent 33250A) cuja a amplitude e o tempo de subida do pulso são respectivamente 5 ns e 5 V.

Os sinais adquiridos nos detectores de fluxo da radiação VUV e MCP (contagens de foto-íons, foto-elétrons ou elétrons ZEKE) são exibidos em um osciloscópio (Tektronic TDS 3024B) e transferidos por Ethermet para o computador de aquisição de dados do CLUPS. O gatilho (*trigger*) para o funcionamento do jato molecular pulsado, do campo de extração e do osciloscópio são relativos ao *Q-switch* do laser de bombeamento Nd :YAG pela utilização de um gerador de retardo de alta precisão (Stanford Research Systems Inc.)

D. Resultados

D..1 Espectro ZEKE do NO e do CH₃

Como já mencionado anteriormente, como ponto de partida, para a otimização do novo espectrômetro, escolhemos utilizar uma molécula já bem estudada por esta técnica, no caso a molécula de NO, que foi a primeira molécula estudada pela utilização da técnica PFI-ZEKE [16–19].

A vantagem de se utilizar esta molécula está também relacionada ao estudo do radical CH₃ por esta técnica. A técnica de espectroscopia PFI-ZEKE não é uma técnica de coincidência entre íons e elétrons, conseqüentemente não é possível distinguir a procedência do elétron detectado, ou seja, não conseguimos identificar de qual molécula esses elétrons foram ejetados. Por essas razões a situação ideal é que possuamos somente uma espécie a ser ionizada, desta maneira somos 100 % certos de um sinal PFI-ZEKE proveniente da espécie de interesse. Mas o estudo do radical metil, como já mencionado, envolve a produção do radical pela técnica de pirólise rápida. Sabemos que durante a produção do radical produzimos também diferentes espécies que podem ser fotoionizadas na mesma gama de energia que o radical.

A característica que define a melhor molécula precursora para o estudos envolvendo esta técnica é que na gama de energia de interesse não tenhamos nenhuma transição associada a nenhuma outra espécie produzida no processo de pirólise desta. Assim, a situação ideal seria se na gama de energia de fóton de interesse fotoionizássemos somente o radical. Caso isto não seja possível, temos que nos assegurar que a(s) outra(s) espécie(s) não possuam(m)

nenhuma transição nesta gama de energia de fóton. É neste ponto que SOLEIL exerce um papel de fundamental importância, pois de posse dos espectros de foto-elétrons de limiar obtidos em SOLEIL, podemos determinar qual a molécula precursora é a mais apropriada para a realização do estudo de espectroscopia PFI-ZEKE do radical.

Assim, após a análise de todos os precursores testados no síncrotron SOLEIL, escolhemos trabalhar com o precursor nitrometano CH_3NO_2 para a produção do radical metil. Sabemos que com a utilização deste precursor na gama de energia que envolvem os primeiros estados vibracionais do cátion metil, fotoionizamos o radical NO, como já mostrado no capítulo precedente. A partir da análise dos espectros de foto-elétrons de limiar do NO e do CH_3 obtidos em SOLEIL pudemos verificar que não há nenhuma sobreposição do espectro de estados excitados vibracionalmente do CH_3^+ com estados do NO^+ . Porém para o estado vibracional fundamental do CH_3^+ é possível que haja uma sobreposição com a transição $\text{NO} (\text{X}^2\Pi_{1/2}^+, v = 0, J) \rightarrow \text{NO}^+ (\text{X}^1\Sigma^+, v^+ = 2, J^+)$. Por esta razão temos um interesse suplementar em utilizar a molécula de NO como molécula "teste" pois, ao mesmo tempo que otimizamos o espectrômetro, podemos determinar experimentalmente suas possíveis contribuições no espectro PFI-ZEKE do radical metil.

Para a aquisição do espectro ZEKE dos radicais NO e CH_3 , foi utilizado o pulso descrito no esquema ilustrado na figura 3.12. No momento da fotoexcitação ou fotoionização, o espectrômetro se encontra a 0 V. Após um retardo de ≈ 150 ns um primeiro pulso discriminante positivo ($F_d = + 0.178$ V/cm) é aplicado durante 500 ns. Este pulso foi utilizado com a função de discriminar temporalmente os foto-elétrons dos elétrons ZEKE. Um segundo pulso elétrico negativo ($F_I = -0.356$ V/cm) é então aplicado após o pulso discriminante com a função de realizar a ionização dos estados de Rydberg sobreviventes ao primeiro pulso elétrico aplicado. Este pulso será chamado daqui por diante de pulso ionizante.

Na figura 3.12 estão ilustrados o pulso elétrico utilizado, o tempo de vôo dos elétrons do NO à 9.85 eV devido a aplicação deste pulso e o sinal da radiação VUV registrada na grade de ouro localizada antes da câmara do espectrômetro. O espectro de tempo de vôo dos elétrons do NO consiste de três picos, como ilustrado na figura 3.12. O pico com menor tempo de vôo representa foto-elétrons energéticos relacionados com a vibração do estado $v^+ = 0$ do íon NO^+ , o segundo pico foto-elétrons energéticos relacionados ao estado $v^+ = 1$, e o terceiro pico que possui o maior tempo de vôo são os elétrons ZEKE, devido a ionização do NO pela aplicação do pulso ionizante V_I , podemos observar na figura 3.12

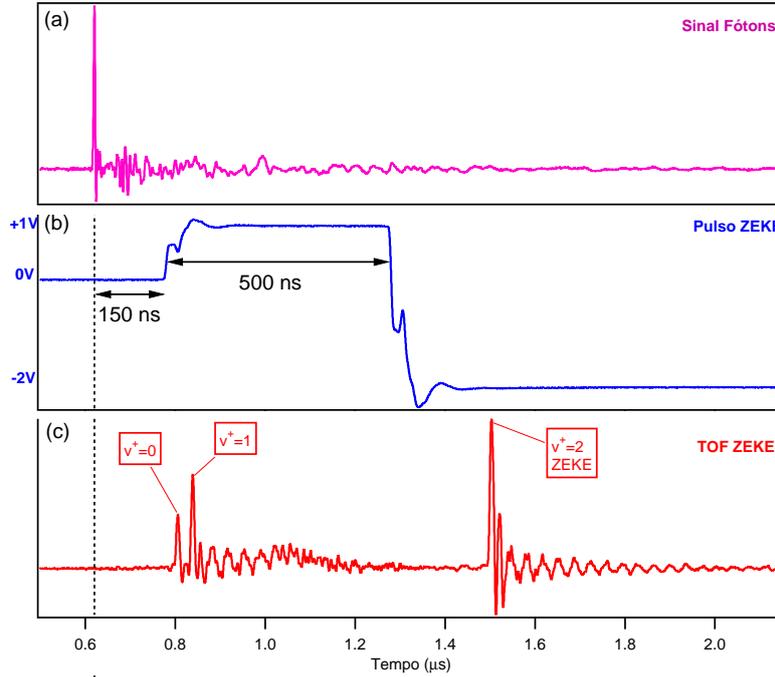


Figura 3.12 - (a) Sinal dos fótons obtidos na grade de ouro. (b) Pulso elétrico ZEKE. (c) Espectro de tempo de voo dos foto-elétrons do NO^+ .

que eles são detectados somente após a aplicação do pulso ionizante V_I .

Na figura 3.13 temos ilustrado o espectro PFI-ZEKE obtido do NO na gama de energia da transição $\text{NO} (X^2\Pi_{1/2}^+, v = 0, J) \rightarrow \text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, v^+ = 2, J^+)$, com uma resolução de 0.84 cm^{-1} . Todas as raias foram interpretadas como pertencentes a ramos com $\Delta J = -7/2, \dots, +7/2$, como pode ser verificado na figura 3.13. Para a determinação da temperatura rotacional a partir do espectro experimental, foi realizada uma simulação pela utilização do modelo de Buckingham, Orr e Sichel [105] (Apendice). Este modelo pode ser descrito pela equação ilustrada abaixo :

$$\sigma_{total} \propto \sum_{\lambda} (2J'' + 1) Q(\lambda) C_{\lambda} e^{-E_i/kT_{rot}}, \quad (3.14)$$

sendo C_{λ} os coeficientes de expansão do orbital molecular que foi ionizado, $e^{-E_i/kT_{rot}}$ o fator de Boltzmann e $Q(\lambda)$ o fator que carrega a dependência com o número quântico rotacional e é representado pela equação .2 ilustrada no Apendice .

O melhor ajuste entre espectro experimental e simulação foi encontrado para a tempe-

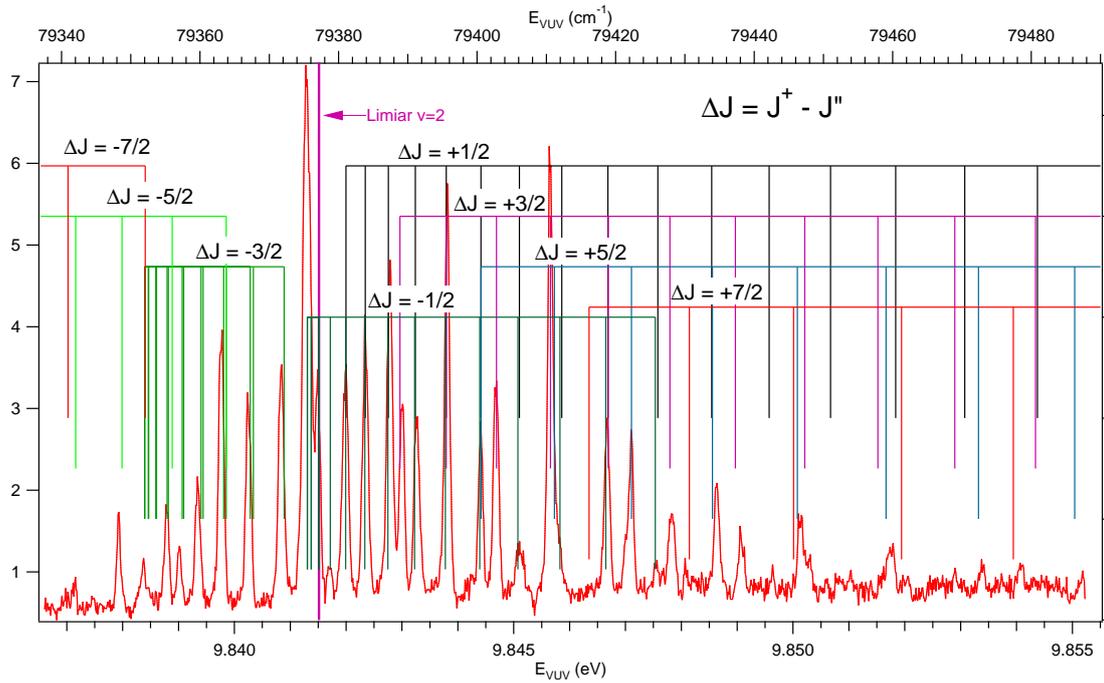


Figura 3.13 - Espectro PFI-ZEKE do NO.

ratura rotacional (T_{rot}) de 40K e para os coeficientes $C_1=0.5$, $C_2=0.8$ e $C_3=0.3$, como pode ser verificado na comparação entre o espectro experimental e o espectro simulado ilustrado na figura 3.14. Os valores destes coeficientes se diferenciam dos valores obtidos por Jarvis *et al.* [15], onde foram obtidos os valores de $C_1=0.2$, $C_2=0.8$ e $C_3=0.0$ para estes coeficientes. Para a interpretação do nosso espectro, primeiramente utilizamos os coeficientes obtidos por Jarvis, porém observamos que não conseguimos descrever todas as ramificações observadas no espectro experimental, mais especificamente, as ramificações cujos $\Delta J = +7/2$. Constatamos que o coeficiente C_3 é fundamental para a aparição destas ramificações no espectro simulado.

Na figura 3.15 está ilustrado um segundo espectro ZEKE do NO, onde utilizou-se a fonte de pirólise (desligada) no jato molecular, ou seja, o jato molecular contendo a molécula de NO pura é expandida no tubo de pirólise ao invés de diretamente na câmara de experiência. Consequentemente obtemos NO com uma temperatura rotacional superior. No caso do espectro ilustrado na figura 3.15, o melhor acordo entre espectro experimental e espectro simulado foi encontrado para uma temperatura rotacional de 250K. Tanto no espectro ilustrado na figura 3.14 quanto na figura 3.15, os coeficientes obtidos neste trabalho parecem estar de bom acordo com a experiência, uma vez que pela utilização deles conseguimos

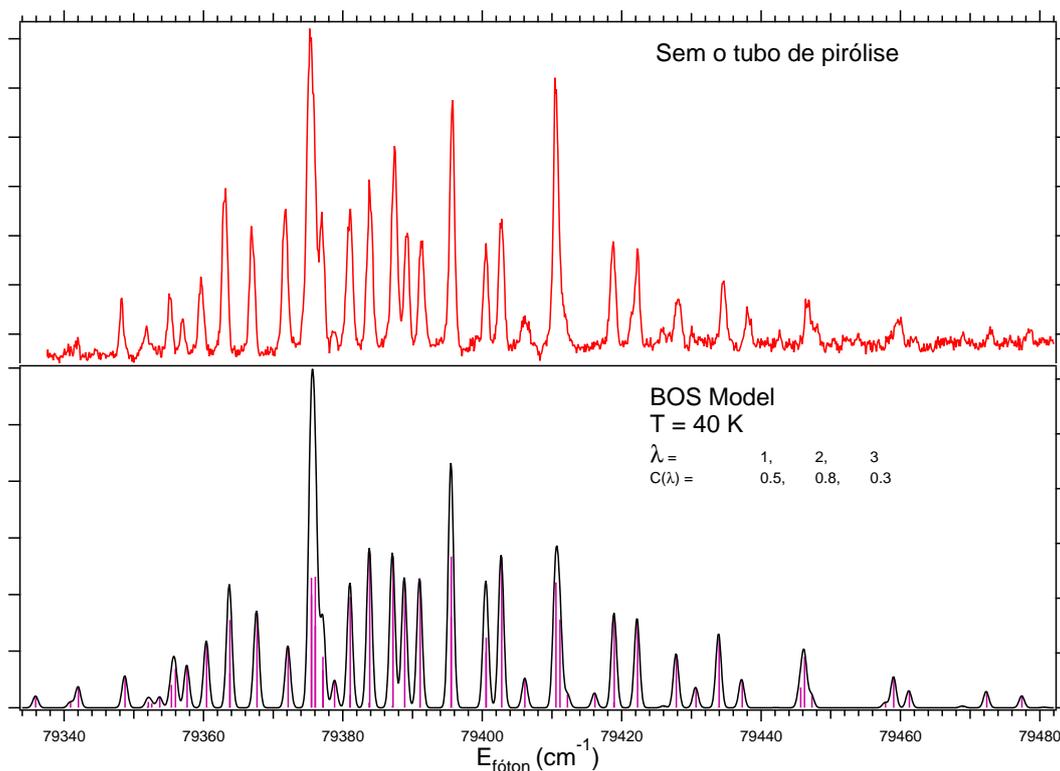


Figura 3.14 - (a) Espectro experimental ilustrado na figura 3.13. (b) Simulação BOS do espectro experimental com $T_{rot}=40\text{K}$.

descrever com um bom acordo espectros experimentais com diferentes temperaturas. É importante salientar que apesar de este estudo não ter a ambição de realizar um estudo espectroscópico do NO, os resultados obtidos apresentam a melhor resolução em relação a estudos realizados pela utilização da radiação VUV juntamente com a técnica PFI-ZEKE existente na literatura para o NO, como por exemplo os estudos realizados por Jarvis *et al.* ($2\text{-}6\text{ cm}^{-1}$) [15] e Kong *et al.* (4 cm^{-1}) [106].

Na figura 3.16 esta ilustrado o espectro ZEKE do radical CH_3 produzido da pirólise do CH_3NO_2 , obtido na gama de energia da banda de origem do CH_3^+ e um espectro simulado pela utilização do modelo de Willitsch e Merkt [75]. A comparação do espectro experimental com o simulado indica que as estruturas mais intensas que observamos são basicamente associada as ramas P, Q e R, ($\Delta N=N^+-N = -1, 0$ e 1 , respectivamente) da transição $\text{CH}_3(X^2A''_2) \rightarrow \text{CH}_3^+(X^1A'_1)$ e correspondente a uma temperatura rotacional entre 300 e 400 K . Porém, sabemos que nesta região podemos ter contribuições das transições $\text{NO}(X^2\Pi_{1/2}^+, v = 0, J) \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+, v^+ = 2, J^+)$. Para nos assegurar das atribuições

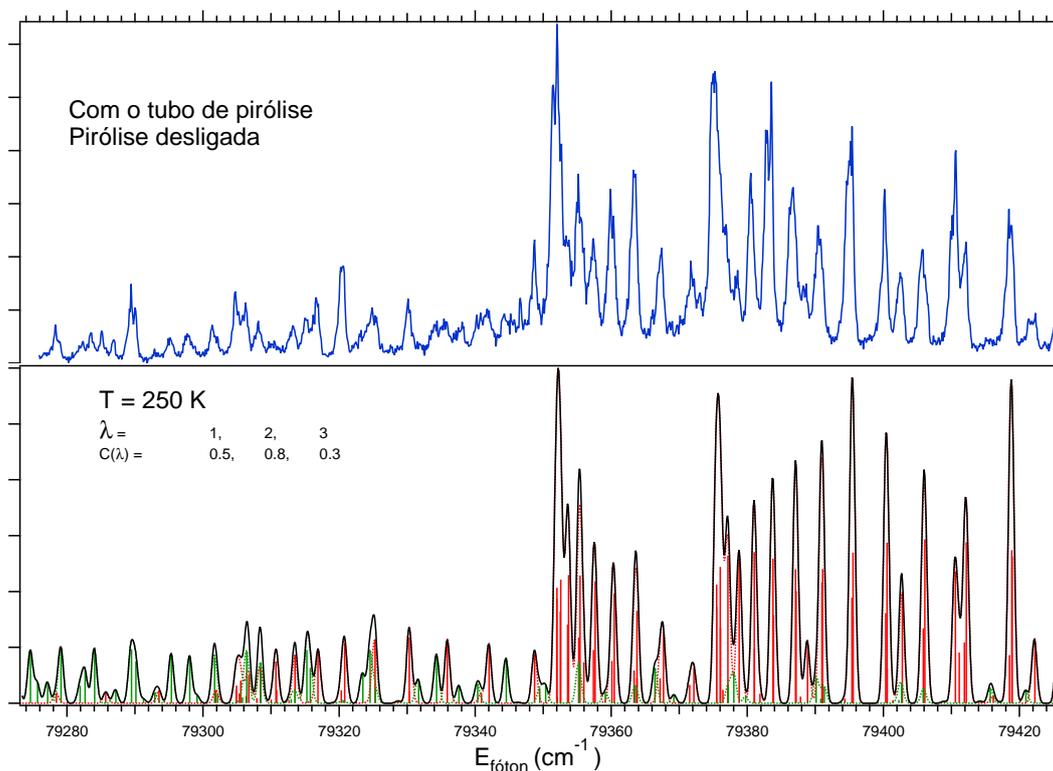


Figura 3.15 - (a) Espectro experimental ilustrado na figura 3.13. (b) Simulação BOS do espectro experimental com $T_{rot}=250\text{K}$.

deste espectro, realizamos um espectro do NO puro com as mesmas condições de pirólise do espectro ilustrado na figura 3.15.

A temperatura rotacional encontrada neste trabalho é muito superior a temperatura obtida por experimentos de fotólise de 40K em um regime de jato pulsado [2]. É também superior a temperatura obtida por Blush *et al.* [1] de 250K obtida à partir de experimentos que consistiam também da utilização da técnica de pirólise rápida em regime de jato pulsado. A diferença entre a temperatura obtida neste estudo e a obtida por Blush *et al.* pela utilização da mesma técnica se deve ao fato de não termos utilizado neste trabalho o *skimmer* para a obtenção do espectro PFI-ZEKE do CH_3 .

Na figura 3.17 estão ilustrados o espectro do NO obtido com a pirólise ligada (em vermelho) e o espectro experimental ilustrado na figura 3.16 (em azul). A partir da análise destes espectros podemos atribuir facilmente as contribuições do espectro do NO no espectro obtido pela pirólise do CH_3NO_2 . Esta contribuição se concentra principalmente na gama de energia das ramas R e de contribuições na rama Q. Porém podemos constatar

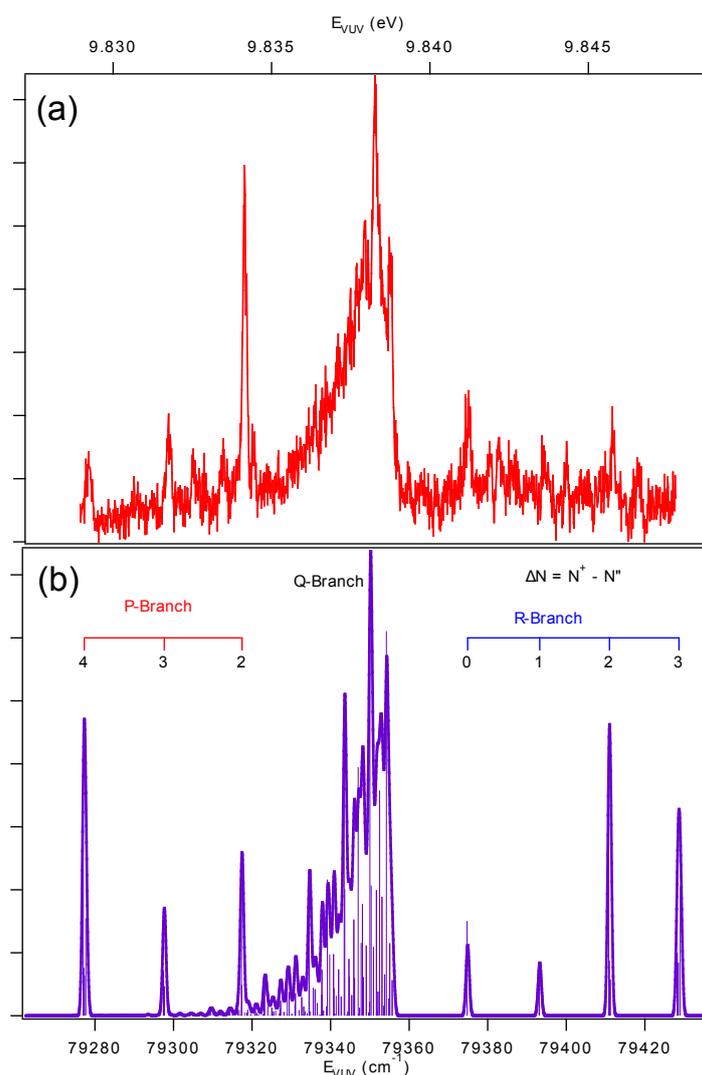


Figura 3.16 - (a) Espectro PFI-ZEKE do radical metil produzido pela pirólise do CH_3NO_2 (vermelho). (b) Simulação do espectro experimental (violeta).

que boa parte do sinal é associado ao espectro PFI-ZEKE do CH_3 .

Nesta tese não temos o interesse de realizar o estudo espectroscópico da banda de origem do CH_3 , mas sim mostrar que com o espectrômetro contruído somos capazes de realizar espectros ZEKE do radical metila com uma excelente resolução. A ambição inicial deste trabalho era sondar a transição vibracional 2_1^1 do cation metila, mas infelizmente não obtivemos sucesso devido ao baixo fluxo de fótons. Um projeto está em andamento, para a construção de uma nova célula de geração da radiação VUV com a utilização de

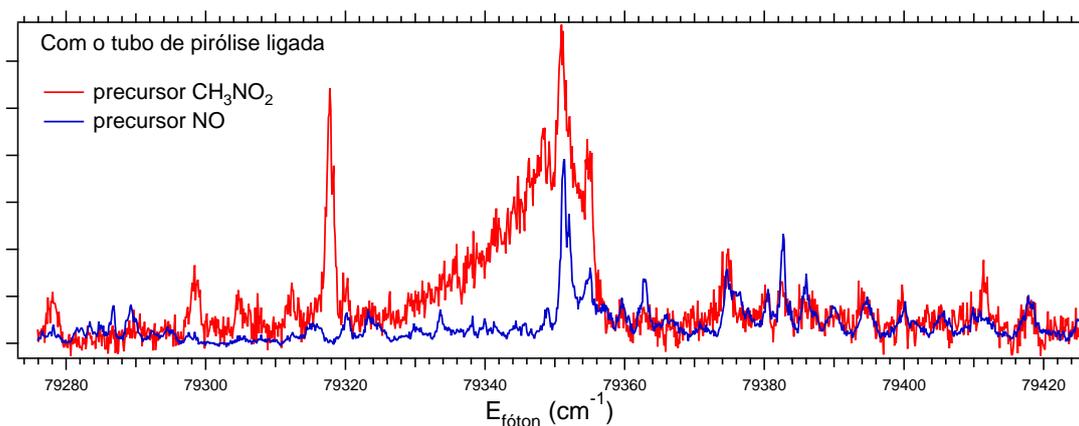


Figura 3.17 - Espectro experimental ilustrado na figura 3.16 (em azul) e espectro ZEKE do NO com a pirólise ligada (em vermelho).

um prisma para separar as radiações VUV e UV que aumentará em um fator 5 o fluxo de fótons. Como o detector ZEKE é não linear com a intensidade, espera-se obter um ganho de 50 à 100 sobre o sinal ZEKE.

E. Síntese

Neste estudo foi construído um espectrômetro do tipo PFI-ZEKE que está disponibilizado para a comunidade científica no Centro de Laser da Université Paris Sud XI. Foi mostrado neste trabalho que o espectrômetro construído nos permite obter uma resolução final de até 0.8 cm^{-1} . Foi obtido também o espectro PFI-ZEKE da banda de origem 2_0^0 do CH_3^+ com uma resolução de 0.9 cm^{-1} que a mesma obtida no trabalho realizado por Schulenburg *et al.* [2]. Problemas de fluxo de fótons dificultaram a obtenção do espectro PFI-ZEKE envolvendo a transição 2_1^1 , porém uma nova célula de geração da radiação VUV esta sendo construída afim de aumentar o fluxo de fótons em um fator 5.

Capítulo 4

Reação íon seleccionado-molécula :



Neste capítulo serão apresentados os resultados de um estudo de reacção entre o cátion O^+ , seleccionado em seus estados excitados ^2D e ^2P e em seu estado fundamental ^4S , com a molécula de metano CH_4 . O objetivo deste estudo é fornecer dados experimentais (secção de choque absoluta) da reacção íon-molécula para a modelização de atmosferas planetárias, especificamente com relação ao efeito na reatividade do cátion O^+ seleccionado em seus estados excitados ^2D e ^2P .

As etapas envolvidas para a realização deste trabalho consistiram :

- Produção do cation O^+ pela fotoionização dissociativa da molécula O_2 com a utilização da radiação sintonizável VUV síncrotron de SOLEIL ;
- Seleção do cátion O^+ nos seus estados ^4S , ^2D e ^2P devido a utilização da técnica TPEPICO ;
- Reacção do íon seleccionado em massa e em energia interna com o metano ;
- Detecção das espécies iónicas criadas seleccionadas em massa desta reacção com diferentes valores de energia de colisão ;
- Determinação da secção de choque absoluta desta reacção dos diferentes produtos da reacção ;
- Determinação das velocidades dos produtos (componente da velocidade no eixo de detecção de CERISES).

Todas estas etapas serão descritas no decorrer deste capítulo, onde primeiramente

farei uma breve apresentação do sistema estudado, posteriormente a descrição experimental seguido da discussão dos resultados encontrados.

A. Apresentação do Sistema

Na figura 4.1 está ilustrado o diagrama os principais canais energéticos primários da reação do $O^+(^4S, ^2D, ^2P) + CH_4$, onde podemos esperar a formação dos seguintes íons produtos desta reação : $CH_2^+(m/z=14)$, $CH_3^+(m/z=15)$, $CH_4^+(m/z=16)$, $OH^+(m/z=17)$, $H_2O^+(m/z=18)$, $HCO^+(m/z=29)$, $H_2CO^+(m/z=30)$ e $H_3CO^+(m/z=31)$.

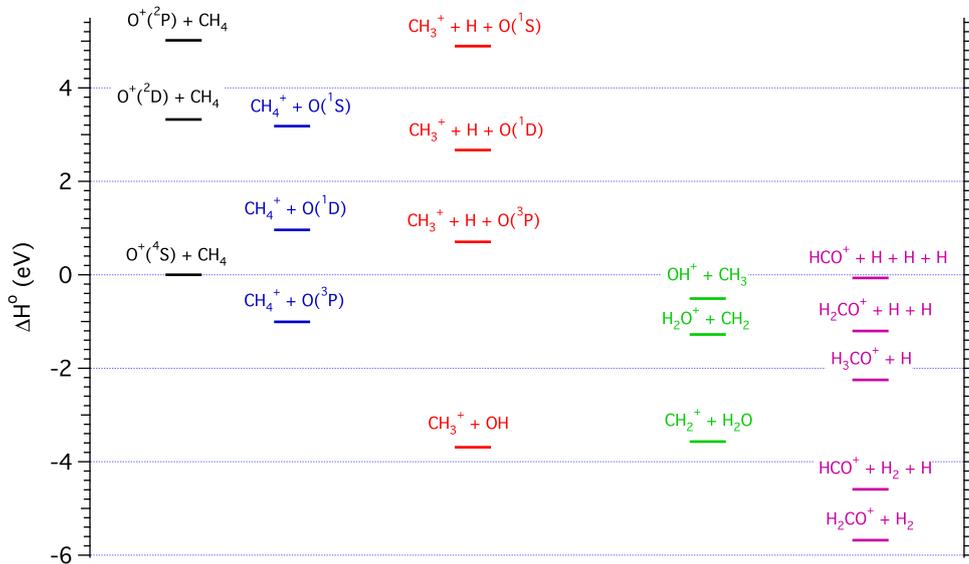


Figura 4.1 - Diagrama da reação.

Um estudo realizado por Levandier *et al.* [5], envolvendo a reação do O^+ no seu estado eletrônico fundamental ($^4S_{3/2}$) com o metano, mostrou que os principais produtos iônicos primários formados são o CH_4^+ e o CH_3^+ , devido a transferência de carga ($CH_4^+ + O$) e transferência de carga dissociativa ($CH_3^+ + H + O$) ou de transferência de H^- ($CH_3^+ + OH$), respectivamente. Este estudo consistiu de medidas de seções de choque absoluta de reação pela utilização da técnica GIB (*Guide Ion Beam* em inglês) [107], que consiste da colisão de íons selecionados em massa com um gás a baixa pressão em uma célula de reação, sendo os produtos iônicos de reação analisados graças a um segundo filtro de massa quadrupolar.

Estas medidas foram realizadas em diferentes energias de colisões e, por se tratar do estudo da reação do estado fundamental do O^+ , eles obtiveram uma grande sensibilidade em suas medidas, uma vez que não houve a necessidade da utilização de nenhuma técnica de discriminação energética do cátion O^+ .

Um grande problema para a identificação dos produtos iônicos desta reação é o fato de haverem diferentes espécies iônicas criadas com a mesma razão massa carga, como por exemplo CH_4^+ ($m/z=16$) e O^+ ($m/z=16$) que inviabiliza as medidas, uma vez que não somos capazes de discriminar os sinais correspondentes de cada um. Uma maneira de solucionar este problema é pela utilização espécies isotópicas como ^{18}O e CD_4 .

No estudo realizado por Levandier *et al* [5] foi utilizado o metano deuterado CD_4 , que possibilitou distinguir alguns destas sobreposições em massa existentes, como, por exemplo, no caso citado acima do CH_4^+ . Com a utilização do metano deuterado obteve-se uma sobreposição dos produtos iônicos CD_4^+ com D_2O^+ ($m/z=20$), o que pode ser discriminado graças a informações da reação com o metano CH_4 , o qual se obtém a espécie iônica H_2O^+ sem nenhuma sobreposição em massa. O fato da utilização dessas duas reações (CH_4 e CD_4) auxiliou também na compreensão e interpretação das espécies iônicas criadas a partir de reações secundárias.

Neste trabalho além de utilizarmos a espécie deuterada do metano CD_4 , utilizamos o isótopo do oxigênio ^{18}O para auxiliar na interpretação e na determinação da seção de choque absoluta de reação. Assim, para evitar a superposição em massa do íon reagente e dos íons produtos, e discriminar as massas de íons provenientes de reações secundárias foram realizadas as seguintes reações :



B. Experimental

As experiências foram realizadas utilizando a radiação VUV da linha DESIRS no síncrotron SOLEIL, na gama de energia de fóton entre 18 e 24 eV. A experiência CERISES (ilustrada na figura 4.2) foi instalada na plataforma livre de DESIRS (ver figura 2.5). Para

trabalhar nesta gama de energia de fóton foi utilizado uma rede de difração de 400 ranhuras/mm no monocromador, que proporciona um bom compromisso entre o fluxo de fótons e a resolução necessária para o estudo realizado neste capítulo.

B.1 Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados no aparato experimental CERISES, que significa *Collision Et Réaction d'Ions Sélectionnés par Electron de Seuil*, em francês, e colisão e reação de íons selecionados por elétron de limiar, em português. Este experimento, como o nome já diz, possibilita a obtenção de informações correspondentes a reação de íons selecionados em energia interna, baseado na técnica de coincidência de íons e foto-elétrons de limiar, ou seja, a técnica de TPEPICO [108, 109]. O aparato experimental CERISES é dividido em três zonas de bombeamento diferencial (figuras 4.2 e 4.3) :

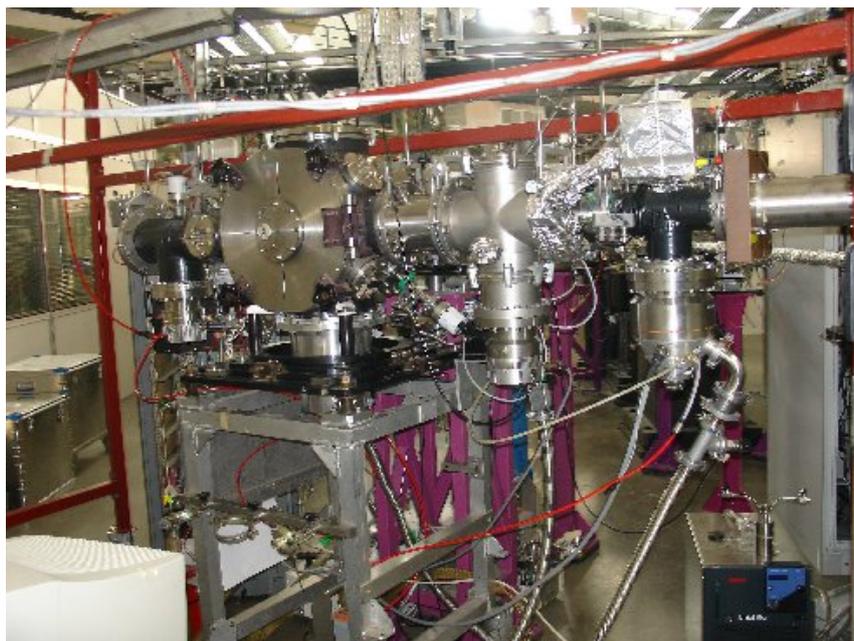


Figura 4.2 - Foto do aparato experimental CERISES na linha DESIRS em SOLEIL.

- Zona de produção do íon (fotoionização ou fotoionização dissociativa de um gás neutro em um tubo de 8 mm de comprimento) ;
- Zona de reação do íon selecionado em massa (e em energia interna por TPEPICO) com a amostra neutra ;

- Zona de detecção dos produtos da reação e da atenuação do íon reagente.

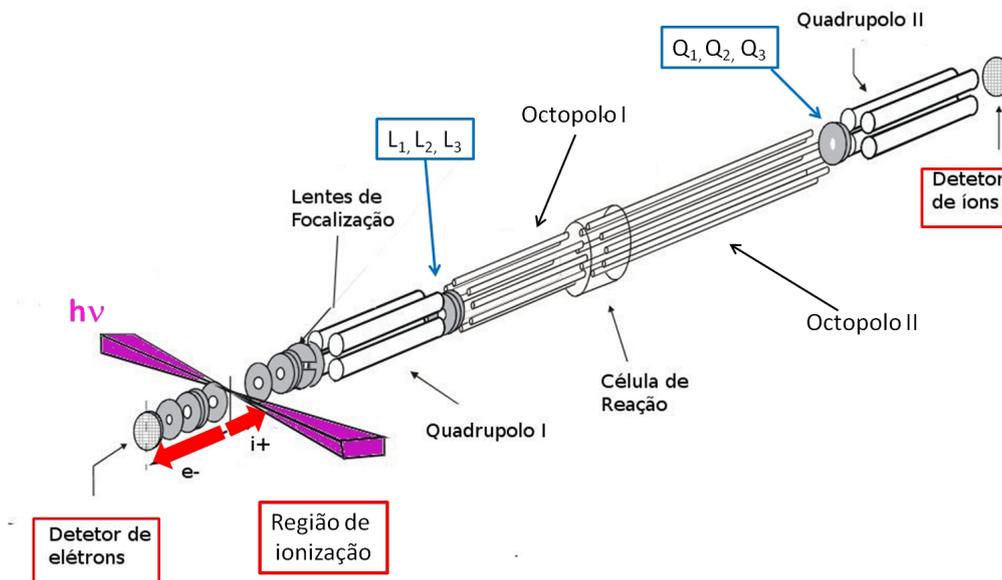


Figura 4.3 - Esquema da montagem experimental CERISES.

Os íons e elétrons são criados em um recipiente cilíndrico metálico de 8 mm de comprimento "fechado" (sem que haja contato) em suas duas extremidades por eletrodos cilíndricos. Estes eletrodos possuem a função de extrair íons e elétrons da fonte de ionização em extremidades opostas. Para minimizar os efeitos de campos magnéticos externos, a fonte de ionização e esses eletrodos são envoltos por uma dupla camada de μ -metal. Na figura 4.3 temos ilustrado um esquema completo do aparato CERISES onde podemos visualizar o percurso dos íons e elétrons até que sejam detectados. Na figura 4.4 está ilustrado um esquema melhor detalhado dos eletrodos responsáveis pela extração dos íons e elétrons da fonte de ionização.

B..1.1 Elétrons

Os elétrons são extraídos por eletrodos polarizados positivamente (EEe e Se) e posteriormente focalizados por um a lente eletrostática (eletrodos Le1, Le2 e Le3) em um detector de elétrons do tipo MCP (ver figura 4.4). A seleção dos foto-elétrons de limiar nesta fonte é feita devido a discriminação angular e temporal dos foto-elétrons.

- Discriminação angular : Ocorre devido a um pequeno diafragma de 2mm de diâmetro no primeiro eletrodo (S_e) permitindo somente a passagem dos foto-elétrons de limiar (foto-elétrons lentos) e dos foto-elétrons energéticos que se encontram no eixo de detecção (figura 4.5).
- Discriminação temporal : Uma vez que é feita a discriminação angular, serão detectados três tipos de foto-elétrons :(1) foto-elétrons lentos, (2) foto-elétrons energéticos que se movem inicialmente no sentido da detecção dos foto-elétrons e (3) foto-elétrons energéticos que se movem inicialmente no sentido oposto. Estes se distinguem devido ao fato de possuírem diferentes tempo de chegada ao detector, devido os sentidos das suas velocidades iniciais, ou seja, em um espectro de tempo de voo dos foto-elétrons, tempos mais curtos corresponderam a foto-elétrons do tipo (2) seguidos por foto-elétrons do tipo (1) e (3) (figura 4.5). Assim para realizar a discriminação dos foto-elétrons de limiar basta utilizar uma janela temporal correspondente ao foto-elétrons do tipo (1) como ilustrado na figura 4.5.

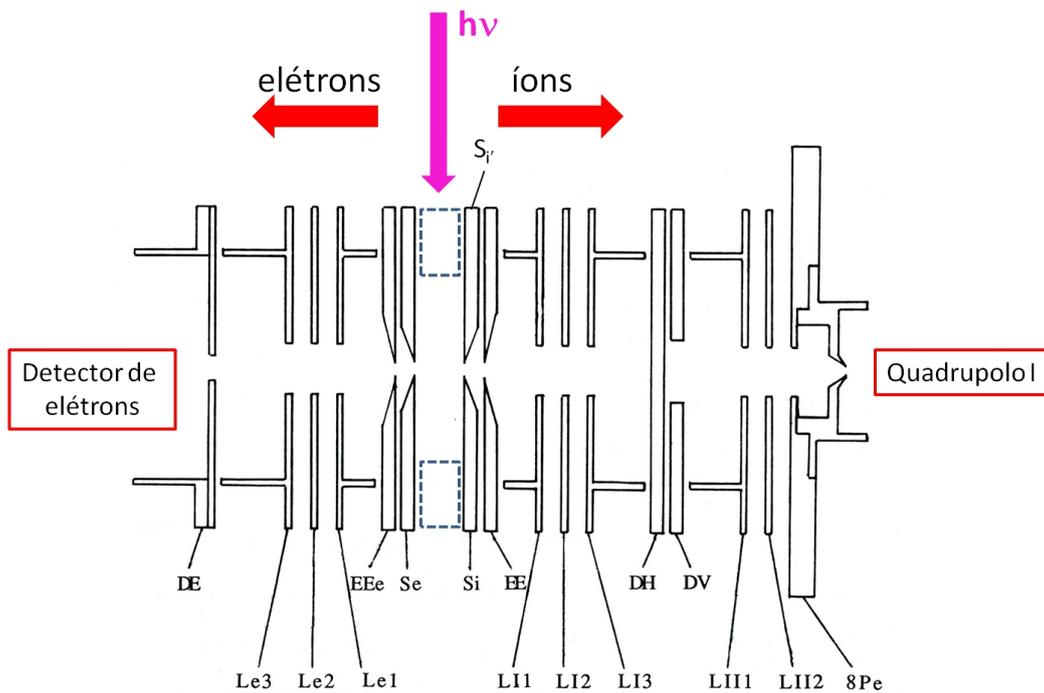


Figura 4.4 - Esquema detalhado dos eletrodos situados na fonte de ionização de CERISES.

Para este tipo de discriminação é necessário trabalhar com fontes de radiação que possuam uma estrutura temporal que permita a realização de medidas de tempo de voo dos foto-elétrons entre 30 à 100 ns. Por isto, experimentos com este detector de foto-elétrons de limiar só pode ser realizado no síncrotron SOLEIL no período de funcionamento em modo de 8 pacotes, que corresponde a um intervalo de tempo de 148 ns entre dois pacotes respectivos. Assim, de maneira simplificada, temos que a obtenção dos espéctros de tempo de voo dos foto-elétrons é obtido a partir de um sinal de *start* correspondendo a detecção dos foto-elétrons e de um sinal *stop* correspondente a radiação síncrotron ($\Delta t = 148$ ns).

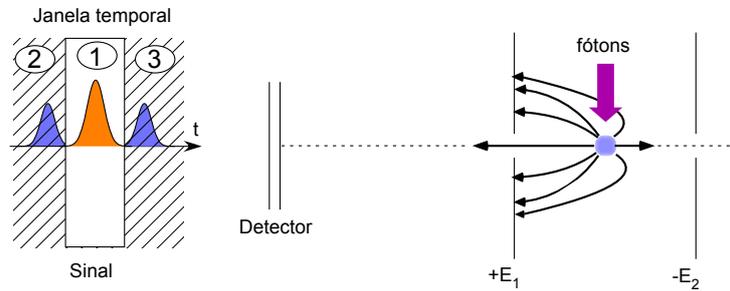


Figura 4.5 - Esquema representando a discriminação geométrica (direita) e a discriminação temporal (esquerda) dos foto-elétrons de limiar.

A cada vez que um sinal é detectado nesta janela temporal, desencadeia a extração e detecção dos íons que são formados em coincidência com estes foto-elétrons de limiar. Para a aquisição de tempos de voo de íons usa-se um bloqueio no sistema de detecção de start (foto-elétron de limiar) que impõe um intervalo de tempo de 2 ms entre dois starts consecutivos.

B..1.2 Íons

A cada sinal de start (foto-elétrons), íons são extraídos (eletrodos S_i , S'_i , EE) e focalizados por uma lente eletrostática composta por três eletrodos LI_1 , LI_2 e LI_3 , em dois eletrodos divididos em dois (DH_{left} , DH_{right} , DV_{up} , DV_{down}) que terão a função de eliminar os íons que não estão correlacionados aos foto-elétrons de limiar no modo de operação de coincidência (ver seção B..3.1). O feixe de íons atravessa então uma última lente eletrostática (eletrodos LII_1 , LII_2 , $8P_e$) que o focaliza no primeiro filtro de massa quadrupolar (Quadrupolo I, ver figuras 4.3 e 4.4).

O filtro quadrupolar consiste de quatro cilindros metálicos em paralelo, como ilustrado na figura 4.3, sendo os cilindros dispostos em face possuindo uma tensão $V_{polar}+V$ e os cilindros do lado uma tensão $V_{polar}-V$. Onde V_{polar} corresponde a tensão necessária para permitir a translação dos íons (movimento longitudinal ao eixo de detecção) e V corresponde a uma tensão DC superposta a uma tensão de radio frequência (RF) ($V=V_{DC}+V_{RF}(\cos\omega t)$) com o intuito de produzir um campo elétrico oscilante entre esses cilindros, ou seja, um campo elétrico oscilante transversal ao eixo de detecção dos íons, permitindo somente a passagem de íons com uma determinada razão massa carga m/z [108, 110–112]. Assim, valores específicos dos potenciais V_{DC} e V_{RF} e da frequência ω produzirão campos oscilantes que favorecerão somente a passagem de um íon com uma determinada razão massa carga (m/z). A relação de resolução será proporcional a razão V_{DC}/V_{RF} . Para o caso em que $V_{DC}=0$ teremos que o quadrupolo funcionará em modo de transmissão total de todas as massas.

Após a seleção em massa do primeiro quadrupolo o íon é focalizado (eletrodos L_1 , L_2 e L_3 , ver figura 4.3) em um octopolo (Octopolo I, figura 4.3) de 140 mm de comprimento que possui a função de guiar e focalizar os íons reagentes na célula de reação. A célula de reação consiste de um cilindro de 40 mm de comprimento que constitui o fim do primeiro octopolo. A reação ocorre então nesta célula a uma pressão da ordem de 1.33×10^{-4} mbar (10^{-4} torr) e uma temperatura de 300K. A energia de translação do íon reagente, ou seja, a energia de colisão, é determinada pela diferença de potencial entre a célula de reação e a região na qual o íon reagente é formado, ou seja, a região de ionização (ver figura 4.3). Os íons resultantes são extraídos da região de reação através de uma diferença de potencial constante, de 0.7 V, estabelecida entre o primeiro octopolo e um segundo octopolo de 420 mm de comprimento (ver figura 4.3). Ao final deste segundo octopolo estes íons são então focalizados (eletrodos Q_1 , Q_2 e Q_3) em um segundo filtro de massa quadrupolar (Quadrupolo II, figura 4.3) e detectados por um detector do tipo MCP.

Um procedimento experimental afim de garantir a detecção de todos os íons produzidos pela reação é utilizado. Este procedimento consiste de pulsar o último eletrodo (L_3) que se encontra antes do primeiro octopolo. Este pulso tem a função de repelir os íons produzidos da reação que possuam velocidades no sentido oposto ao sistema de detecção dos íons. Assim após a passagem dos íons reagentes aumenta-se a tensão deste eletrodo evitando assim o escape destes íons produtos.

B..2 Determinação da seção choque absoluta total

Temos que a variação do número dos íons produzidos ($dI_{prod_i}^x$) e dos íons reagentes (dI_{reag}^x) devido a reação do íon reagente com o gás em um comprimento dx da célula de reação é proporcional a quantidade de íons reagentes $I_{reag}(x)$:

$$dI_{reag}^x = -\sigma_T I_{reag}(x) n dx \quad (4.4)$$

$$dI_{prod_i}^x = \sigma_i I_{reag}(x) n dx \quad (4.5)$$

onde n é a densidade do gás reagente na célula de reação, σ_T é a seção de choque absoluta total da reação, σ_i a seção de choque absoluta da reação para o produto i , sendo $\sum_i \sigma_i = \sigma_T$.

A partir da integração das equações 4.4 e 4.5 obtemos a seguinte relação para a seção de choque absoluta σ_i :

$$\sigma_i = \frac{(I_{prod_i}(L) - I_{prod_i}(0))}{I_0} \sigma_T \left(\frac{1}{1 - e^{-\sigma_T n L}} \right) \quad (4.6)$$

onde L é o comprimento da célula de reação e I_0 o número inicial dos íons reagentes antes que ocorra a reação. No caso ideal temos que $I_{prod_i}(0) = 0$, isso implica dizer que antes da célula de reação não exista nenhum gás residual, mas devido ao fato de que em CERISES a célula de reação é aberta nas duas extremidades, há uma parcela do gás residual (fora da célula) que contribui para a reação. Assim para fazer a correção desta "poluição", realiza-se medidas de contagens de íons reagentes e íons produtos com o gás reagente dentro e fora da célula de reação, ou seja, injetamos o gás diretamente na câmara, ao redor da célula de reação. Desta forma é possível simular a contribuição do gás residual (gás reagente na câmara) nas medidas de seção de choque absoluta. Assim, temos que a equação 4.6 pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\sigma_i = \left(I_{reac} - I_{pol} \overbrace{\frac{P_{reac}}{P_{pol}}}^{(1)} \right) \frac{\sigma_T}{I_{sol}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\sigma_T \frac{P_{reac}}{kT} L}} \right) \quad (4.7)$$

sendo

- I_{at} e P_{at} → a contagem dos íons reagentes e a pressão medida na célula de reação (MKS Baratron 616 A) com o gás injetado na célula de reação ;

- I_{sol} e P_{sol} → a contagem dos íons reagentes e a pressão medida na célula de reação com o gás injetado fora da célula de reação ;
- I_{reac} e P_{reac} → a contagem dos íons produtos e a pressão medida na célula de reação com o gás injetado na célula de reação ;
- I_{pol} e P_{pol} → a contagem dos íons produtos e a pressão medida na célula de reação com o gás injetado fora da célula de reação ,

Temos que I_{sol} representa o I_0 nas nossas condições experimentais, que leva em consideração a perda dos íons reagentes devido a presença do gás residual. O termo representado por (1) na equação 4.7 representa a contribuição dos íons produtos provenientes da reação do íon reagente com o gás residual. Nesta equação foi também substituído a densidade do gás (n) por P_{reac}/kT (equação do gás perfeito), onde T é a temperatura e k a constante de Boltzmann.

Um outro importante detalhe na determinação da seção de choque absoluta é o comprimento da célula de reação, devido ao fato desta ser aberta nas duas extremidades, faz-se necessário uma determinação de seu comprimento efetivo. Para isto, utiliza-se um sistema já bem estudado no qual conhecemos as seções de choque absolutas, no caso a reação $Ar^+ + D_2 \rightarrow ArD^+ + D$ estudada por Ervin e Armentrout [113], e realiza-se uma experiência de determinação de seção de choque absoluta. Após a calibração com os valores obtidos por Ervin e Armentrout, determina-se o comprimento efetivo da célula de reação. O valor encontrado para o comprimento efetivo da célula de reação de CERISES foi de 4.5 cm ao invés de 4.0 cm (comprimento geométrico).

Assim, após a substituição do valor efetivo de L e da utilização da seção de choque encontrada à partir da equação 4.4 considerando $I_0 = I_{sol}$, como já mencionado, obtemos a seguinte expressão para a seção de choque absoluta σ_i em Å^2 com as pressões dadas em 10^{-4} torr.

$$\sigma_i = \frac{686}{P_{reac}} \left(\frac{I_{reac} - I_{pol} \frac{P_{reac}}{P_{pol}}}{I_{sol}} \right) \frac{P_{reac}}{P_{at}} \frac{\ln \left(\frac{I_{sol}}{I_{at}} \right)}{1 - \left(\frac{I_{at}}{I_{sol}} \right) \frac{P_{reac}}{P_{at}}} \quad (4.8)$$

À partir da determinação da seção de choque absoluta σ_i [Å^2] podemos determinar a constante de velocidade de reação k_i ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) para os diferentes produtos da reação :

$$k_i = 10^{16} \sigma_i \kappa \sqrt{\frac{2}{\mu} E_{cm}} \quad (4.9)$$

onde κ é uma constante de conversão (982269.35), μ a massa reduzida dos reagentes (em unidade de massa atômica), e

$$E_{cm} \cong E_{lab} \frac{m_b}{m_b + m_{a+}} \quad (4.10)$$

a energia de colisão no referencial do centro de massa (eV), sendo E_{lab} é a energia cinética do íon reagente no referencial do laboratório, m_{a+} e m_b representam a massa do íon reagente e da molécula neutra reagente, respectivamente.

B..3 Modos de Funcionamento de CERISES

Além do **modo de coincidência com foto-elétrons de limiar e foto-íons** TPE-PICO, CERISES pode também funcionar em dois diferentes modos : **modo "contínuo"** e o **modo "pulsado"**. Estes três diferentes modos de funcionamento, podem ser utilizados de maneira complementar no estudo de reação íon-molécula.

B..3.1 Modo de coincidência com foto-elétrons de limiar

Como já descrito na parte experimental, esse modo de funcionamento nos permite obter informações da reatividade de um íon em função de sua energia interna. Neste modo de operação podemos obter as seguintes informações :

- **Espectros de foto-elétron de limiar** : Permite obter informações sobre os níveis de energia vibracionais ou/e eletrônico do íon reagente estudado. Para este tipo de detecção registra-se os foto-elétrons detectados dentro da janela temporal dos foto-elétrons de limiar em diferentes energias de fótons (figura 4.5).
- **Espectros de tempo de voo de íons** : Estes espectros são utilizados para a determinação da seção de choque absoluta de reação σ_T e σ_i . O procedimento para a obtenção das grandezas necessárias para a determinação da seção de choque (I_{at} , I_{sol} , I_{reac} e I_{pol} , ver seção B..2) absoluta são :
 - I_{reac} e I_{pol} : Quadrupolo I em modo de transmissão do íon reagente, quadrupolo II em modo de transmissão do íon produto i , com o gás reagente na célula de reação e na câmara, respectivamente.
 - I_{at} e I_{sol} : Quadrupolo I e quadrupolo II em modo de transmissão do íon reagente, com o gás reagente na célula de reação e na câmara, respectivamente.

- **Falsas coincidências** : Para a determinação de choque absoluta temos que levar em consideração os íons detectados que não sejam relacionados com os foto-elétrons de limiar, ou seja, eventos de falsa coincidência (FC). Assim uma maneira de obter seções de choque com uma menor percentagem de erro é a minimização destes eventos. A seguir, estão ilustrados três procedimentos experimentais realizados para reduzir os eventos de falsa coincidência.

1. Temos que o número de falsa coincidência cresce quadraticamente com o número de eventos. Assim, uma primeira forma de reduzir estes eventos é a de **limitar o número de contagens de foto-elétrons de limiar por segundo** ($O^+(^4S) = 250$ contagens/s, $O^+(^2D) = 25$ contagens/s, $O^+(^2P) = 50$ contagens/s). Para isto, reduz-se o fluxo de fótons pelo estreitamento das fendas de entrada e saída do monocromador de DESIRS. Uma outra maneira de diminuir o número de contagens seria diminuir a pressão do gás reagente na célula de reação.
2. Uma outra maneira de diminuir os eventos de falsas coincidências é pelo método proposto por Lavollee e Henri [114, 115] que consiste de **pulsar o primeiro eletrodo lado íon da fonte de ionização** sincronizado ao período de 148 ns do sinal dos fótons. Na realidade este eletrodo é composto de duas metades S_i e S_i' (ver figura 4.4). S_i é mantido em uma tensão fixa de -0.2 V e pulsa-se S_i' de maneira que quando a fotoionização ocorre ele possui o mesmo valor de tensão de S_i (-0.2 V) e caso não seja detectado nenhum foto-elétron de limiar, um pulso de "varredura" é aplicado criando um campo perpendicular eliminando os "falsos" íons que se encontram na fonte de ionização. Sendo este pulso de varredura bloqueado por um intervalo de tempo de 4 μs (para o O^+ e 6 μs para o Ar^+) caso foto-elétrons de limiar sejam detectados. O tempo de duração deste pulso (70 ns), seu retardo e sua amplitude (-1.3 V) foram cuidadosamente testados afim de que não haja perturbação na detecção dos foto-elétrons de limiar.
3. Apesar da utilização de um pulso de "varredura" em S_i' , ainda há a detecção de "falsos" íons normalmente em forma de um fundo plano no tempo de vôo dos íons. Este fundo pode estar relacionado a íons criados em um momento anterior ou posterior a fotoionização em questão. Para a eliminação deste fundo, **pulsa-**

se o eletrodo DV_{down} (figura 4.4) de maneira a eliminar íons que não estejam correlacionado com os foto-elétrons de limiar.

Apesar da utilização destes três procedimentos experimentais para a redução das falsas coincidências não é possível elimina-las completamente. Logo é necessário quantificar a contribuição destas falsas coincidências na determinação da seção de choque absoluta da reação.

Para determinação das contribuições destas falsas coincidências nas medidas dos íons reagentes e dos íons produtos da reação realizamos os mesmos procedimentos, com as mesmas condições experimentais para a obtenção dos valores experimentais, sendo que ao invés de utilizar um "verdadeiro" *start* relacionado a foto-elétrons de limiar, utilizamos um gerador periódico de impulsões (400 Hz) como "falso" *start*.

Feito isto podemos efetuar as seguintes correções :

$$N_{ireag.vc} = N_{ireag.exp} - N_{ireag.fc} \frac{N_{rstart.exp}}{N_{rstart.fc}} \quad (4.11)$$

e

$$N_{iprod.vc} = N_{iprod.exp} - N_{iprod.fc} \frac{N_{pstart.exp}}{N_{pstart.fc}} \quad (4.12)$$

onde $N_{ireag.exp}$ e $N_{iprod.exp}$ são as contagens dos íons reagentes e íons produtos obtidas nas experiências de coincidência e $N_{rstart.exp}$ e $N_{pstart.exp}$ o número de *starts* para estas duas contagens. $N_{ireag.fc}$ e $N_{iprod.fc}$ são as contagens dos íons reagentes e íons produtos obtidas pelos falsos *starts* de coincidência e $N_{rstart.fc}$ e $N_{pstart.fc}$ o número de *starts* das falsas coincidências relacionado as medidas dos íons reagentes e produtos, respectivamente. Assim de posse dos valores das verdadeiras coincidência $N_{iprod.vc}$ e $N_{ireag.vc}$, obtidas à partir das equações 4.11 e 4.12, podemos obter as seções de choque absoluta (σ_T e σ_i). Para as experiências realizadas neste estudo obtivemos porcentagens de falsas coincidências inferiores a 15 % dos valores experimentais.

B.3.2 Modo Contínuo

Neste modo não utiliza-se janela temporal, bloqueio ou pulso. Assim não temos a informação da contribuição de cada estado discriminado do íon para a reação. Todos os íons produzidos na fotoionização (ou fotoionização dissociativa) são extraídos. Este modo de operação pode fornecer informações complementares aos resultados obtidos pelo modo de

operação em coincidência, e possui a vantagem de uma acumulação muito mais rápida e uma melhor sensibilidade.

- **Espectros de massa** : Neste modo de operação podemos obter espectros de massa fixando a energia de fóton e fazendo variar V_{DC} e V_{RF} aplicados ao filtro quadripolar II, de maneira que a razão V_{DC}/V_{RF} permaneça constante, o que significa dizer que se mantem a mesma resolução em massa. Assim podemos obter informações dos produtos obtidos por uma determinada reação.
- **Espectros em função da energia de colisão** : Para obter estes espectros fixa-se a energia dos fótons e o filtro quadripolar I e II e registra-se o número de íons com diferentes tensões sobre o octopolo I. Para o caso da detecção do íon reagente, sem a utilização do gás reagente podemos obter a função de transmissão do aparelho. Podemos também determinar a seção de choque absoluta em função da energia de colisão pelos procedimentos de medida explicitado na seção B.2. Estes espectros podem ser de fundamental importância para a compreensão do mecanismo de reação a qual os íons produtos são originados.
- **Espectros em função da energia de fóton** : Fixa-se a energia de colisão e os filtros de massa quadripolar I e II e registra-se o número de íons detectados em diferentes energia dos fótons.

Eficiência de detecção

Um fator muito importante para a medida absoluta da seção de choque é a eficiência de detecção e transmissão dos íons (η_i) e dos elétrons (η_e). Por definição temos que a eficiência de detecção é dada por :

$$\eta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad \text{e} \quad \eta_e = \frac{N_e}{N_0} \quad (4.13)$$

onde N_0 é o número de ionizações que corresponde a criação de N_0 íons e N_0 foto-elétrons, N_e e N_i são os números de foto-elétrons e íons detectados, respectivamente. Levando em conta que a eficiência de detecção em modo de coincidência é dada por $N_c = \eta_i \eta_e N_0 = \eta_c N_0$, onde N_c são os números de coincidências medido, podemos reescrever a equação 4.13 como :

$$\eta_i = \frac{N_c}{N_e} \quad \text{e} \quad \eta_e = \frac{N_c}{N_i} \quad (4.14)$$

Em particular, temos interesse em determinar a eficiência de detecção para coincidência entre foto-elétrons de limiar e íons. Desta forma, escolhemos uma condição experimental

na qual temos certeza de que os foto-elétrons produzidos são 100 % foto-elétrons de limiar. Desta maneira podemos determinar a eficiência de detecção de coincidência entre foto-elétrons de limiar e íons (η_c). O sistema escolhido para esta determinação foi o da fotoionização do argônio à 15.76 eV, onde teremos 100% de foto-elétrons de limiar proveniente da transição entre o estado fundamental do Ar (1S_0) e o estado fundamental do Ar^+ ($^2P_{3/2}$). Foram medidas a eficiência de detecção de 21.6 % para os foto-elétrons de limiar e de 10 % para os íons, resultando em uma eficiência de detecção para coincidência entre foto-elétrons de limiar e íons de 2.2 %.

B..3.3 Modo Pulsado

Este modo de funcionamento não é um modo de coincidência, ou seja, não há discriminação energética dos íons reagentes. Neste modo pulsa-se somente o eletrodo S'_i (400Hz) para a obtenção de espectros de tempo de voo dos íons produtos da reação. Os íons reagentes são desviados (impedidos de deixar a zona de fotoionização) graças a um potencial de -1.7 V aplicado sobre S'_i , exceto durante um período de 10 μs , no qual S'_i se encontra a -0.2 V, onde os íons podem sair da zona de fotoionização. Este modo de operação nos permite obter informações sobre a distribuição de velocidades dos íons produzidos pela reação. Na realidade, nos experimentos realizados neste trabalho não foi usado o modo pulsado, sendo este aqui exposto somente em caráter informativo.

C. Resultados

C..1 Optimização com Ar^+

A preparação e optimização de CERISES é realizada pela utilização do Argônio, onde explora-se a gama de energia de fóton (15.73 – 16 eV) dos dois primeiros estados excitados do cátion Ar^+ ($^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$) formado devido a fotoionização do átomo neutro. Na figura 4.6 estão ilustrados espectros de tempo de voo de foto-elétrons do Argônio em diferentes energias de fóton obtidos em CERISES. Podemos verificar a grande eficiência na detecção dos foto-elétrons de limiar. Conforme o aumento da energia dos fótons verificamos que esses foto-elétrons mais energéticos são fortemente discriminados e aparecem na forma de dois picos, um com tempo de voo mais curto e outro mais longo que o dos foto-elétrons de limiar, cada vez menos intensos. Estes dois picos correspondem, como já mencionado

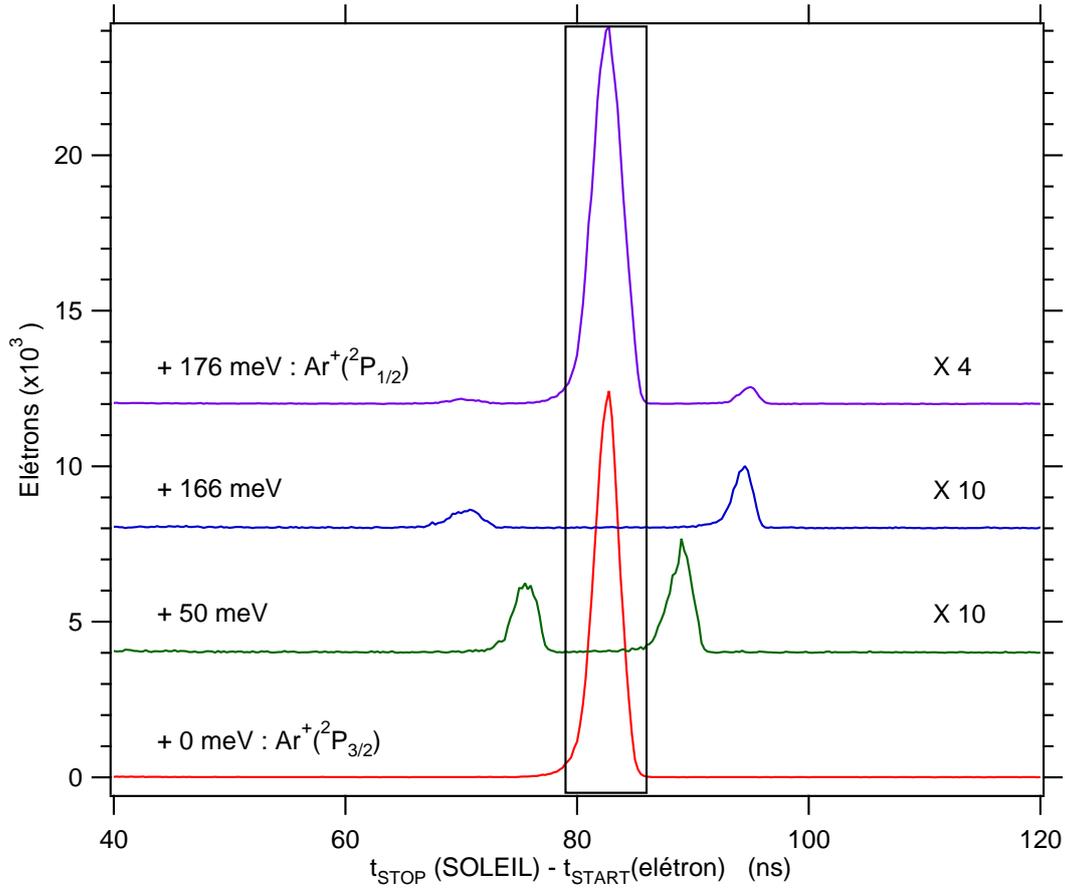


Figura 4.6 - Espectro de tempo de voo dos foto-elétrons do Ar adquiridos em diferentes energias de fótons, entre 15.76 eV $\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$ à 15.94 eV ($\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$).

anteriormente, a foto-elétrons rápidos que estão no eixo de detecção, seja no sentido da detecção dos foto-elétrons (tempo de voo mais longos) ou no sentido oposto (tempos de voo mais curtos), lembrando que suas posições relativas em tempo de voo são invertidas pelo fato de utilizarmos os sinais dos foto-elétrons como *start* e a radiação síncrotron como *stop*.

Para verificar a eficiência de detecção dos foto-elétrons de limiar realizamos espectros da produção de Ar^+ , de foto-elétrons (energéticos + de limiar) e de foto-elétrons de limiar (janela temporal ilustrada na figura 4.6) em função da energia dos fótons. Na figura 4.7 (a) está ilustrado a produção de Ar^+ em função da energia de fóton e podemos verificar as fortes estruturas de autoionização do Ar entre os dois estados ($^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$) do Ar^+ . Essas estruturas são já bem atenuadas no espectro da produção de foto-elétrons ilustrado na figura 4.7 (b), devido a discriminação angular realizado pelo diafragma do eletrodo S_e

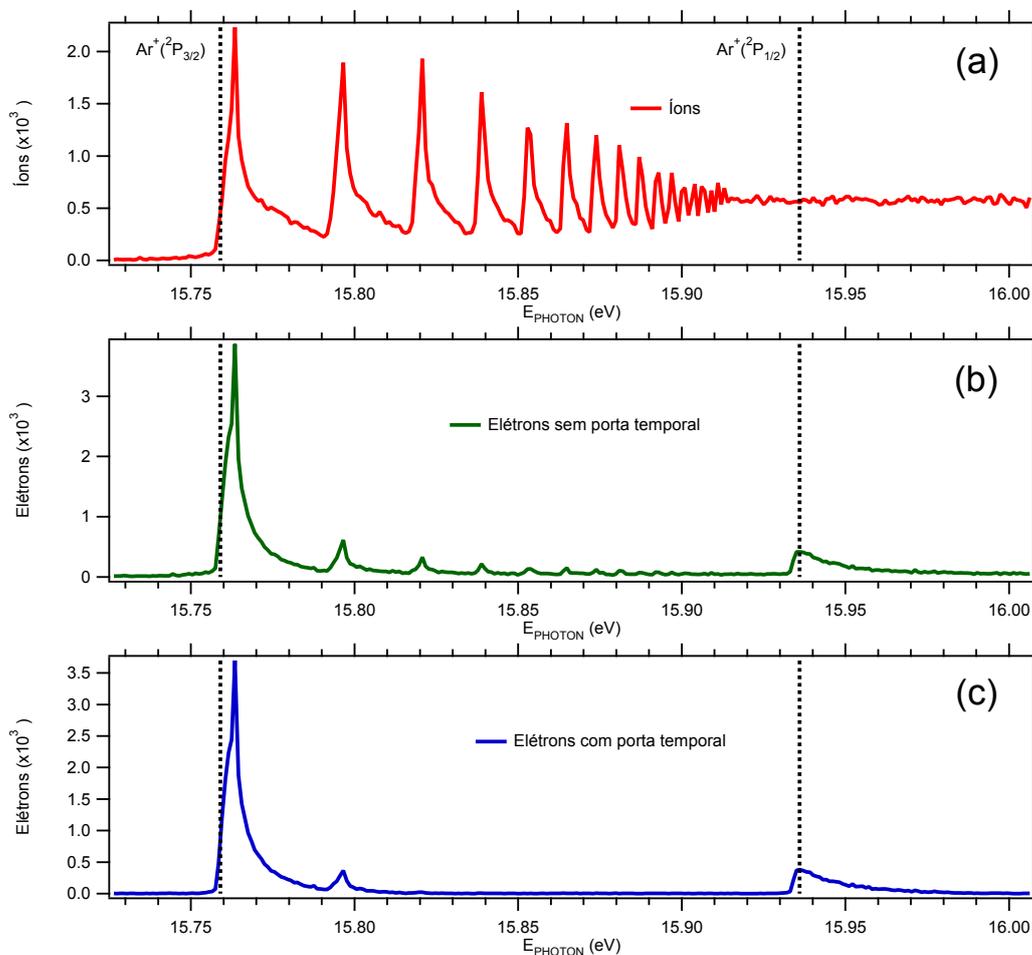


Figura 4.7 - Espectro de produção do (a) Ar^+ , (b) de foto-elétrons sem a utilização da janela temporal e (c) de foto-elétrons de limiar em função da energia dos fótons.

e vemos o desaparecimento quase completo destas estruturas no espectro de foto-elétrons de limiar da figura 4.7 (c) (utilização da janela temporal nos foto-elétrons de limiar).

Na figura 4.8 temos ilustrado o espectro de transmissão de foto-elétrons com e sem a utilização da janela temporal em função da energia cinética dos foto-elétrons. Neste gráfico podemos verificar a grande eficiência da utilização da janela temporal para a detecção dos foto-elétrons de limiar e a grande discriminação dos foto-elétrons energéticos. Podemos ver esta discriminação pelo fato da curva azul (com a utilização da janela temporal) ir a zero mais abruptamente do que a curva sem a utilização da janela temporal. Podemos determinar a resolução obtida para os foto-elétrons de limiar pela largura a meia altura do espectro de transmissão de foto-elétrons. O valor de obtido para a resolução dos foto-

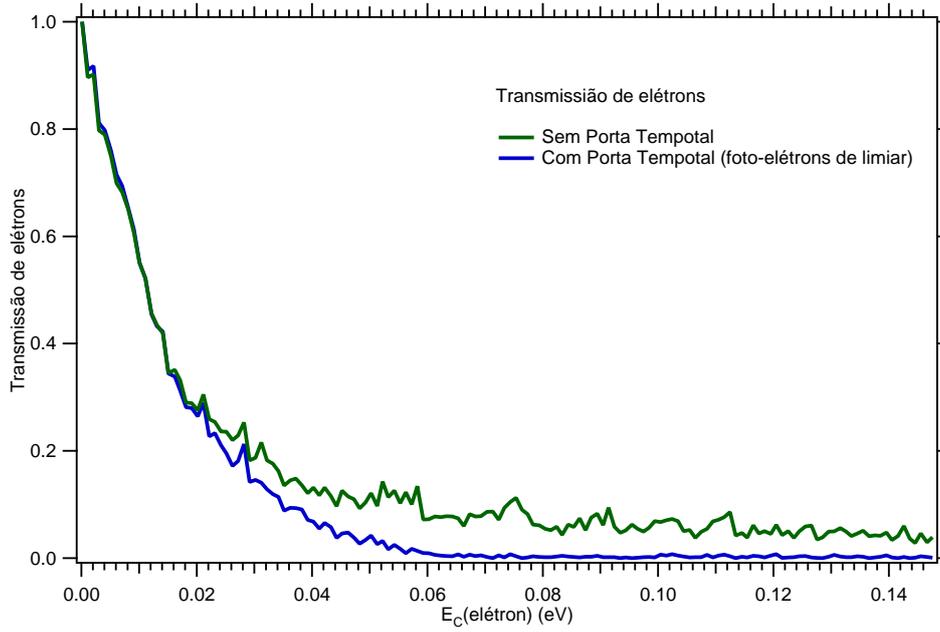
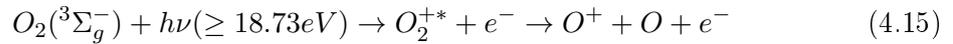


Figura 4.8 - Espectros de transmissão de foto-elétrons sem a utilização da janela temporal (verde) e com a utilização da janela temporal (azul) em função da energia cinética dos foto-elétrons.

elétrons de limiar foi de 11 meV.

C..2 A fotoionização dissociativa do O_2

Para a produção do cátion O^+ selecionado em energia interna foi utilizado o processo de fotoionização dissociativa do O_2 :



Em um processo de fotoionização dissociativa temos que a energia dos fótons é fornecida ao sistema da seguinte maneira :

$$h\nu \rightarrow E_D + E_e + \overbrace{E_{O^+} + E_O}^{2 \times E_{O^+}} \quad (4.16)$$

onde E_D ($= E_{D^+} + EI(O_2)$) é a energia potencial associada com o limite de dissociação da reação, com $EI(O_2)$ representando a energia de ionização do O_2 e E_{D^+} a energia de dissociação do respectivo estado eletrônico do cátion O_2^+ . E_e é energia cinética do elétron, E_O e E_{O^+} a energia cinética dos fragmentos O e O^+ , respectivamente. Como

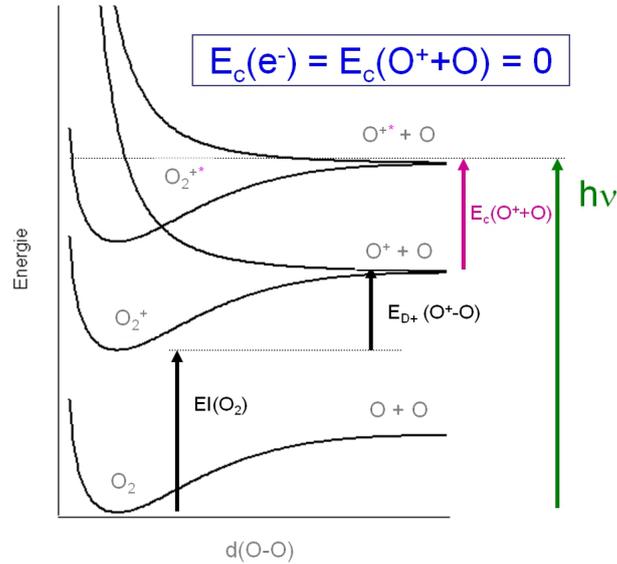


Figura 4.9 - Princípio de produção dos íons O^{++} pela fotoionização dissociativa de O_2

O e O^+ possuem a mesma massa temos que $E_{O^+} = E_O$. Na figura 4.9 está ilustrado um diagrama energético que descreve o processo de fotoionização dissociativa do O_2 . No diagrama representado na figura 4.9 temos que a energia dos fótons coincide com um limite de dissociação do cátion O_2^{+*} excitado, resultando, como mostrado no esquema, em dois tipos de cátions formados pelo processo de dissociação, um proveniente da dissociação do estado excitado O_2^{+*} que formarão cátions O^+ com energia cinética nula, e cátions O^+ que possuíram energia cinética não nula proveniente de limites de dissociação de energias inferiores. Alguns limites de dissociação para a molécula de O_2 e O_2^+ estão ilustrados na figura 4.10 e listados na tabela 4.1. A figura 4.10 e os valores ilustrados na tabela 4.1 foram extraídos no artigo de Lafosse *et al.* [116], onde foi realizado um estudo de correlações de vetores de velocidades de foto-elétrons e foto-íons do processo de fotoionização dissociativa do O_2 em uma gama de energia de fóton entre 20–28 eV.

Uma grande vantagem de CERISES é a discriminação angular (diafragma) e temporal (pulsos) dos íons energéticos. Quando a energia dos fótons é superior a um dado limite de dissociação L_D ($E_e = E_{O^+} = 0$) estes íons adquirem energia cinética superiores e começam assim a serem discriminados. A cada limite de dissociação L_D do O_2^+ somos capazes de detectar, graças a discriminação entre foto-elétrons e íons energéticos, somente íons selecionados em um certo nível de energia interna.

Figura 4.10 - Esquema de curvas de energia potencial para alguns estados do O_2 e O_2^+ retirado do artigo de Lafosse *et al.* [116].

Tabela 4.1 - Limites de ionização dissociativa e suas energias relativas ao estado fundamental do O_2 [116–118].

	Limite de dissociação do O_2	E(eV)
L_1	$O^+(^4S) + O(^3P)$	18.73
L_2	$O^+(^4S) + O(^1D)$	20.70
L_3	$O^+(^2D) + O(^3P)$	22.06
L_4	$O^+(^4S) + O(^1S)$	22.92
L_5	$O^+(^2P) + O(^3P)$	23.75
L_6	$O^+(^2D) + O(^1D)$	24.03

Para a produção do íon O^+ selecionado nos estados 4S , 4D e 2P utilizamos os seguintes limites de dissociação L_1 (18.73 eV), L_3 (22.06 eV) e L_5 (23.75 eV) listados na tabela 4.1.

Estudos sobre a reatividade deste íon selecionado nestes estados com a molécula de CO_2 já foram realizados em CERISES no antigo síncrotron francês LURE por Christian Alcaraz e colaboradores [119].

Na figura 4.11 estão ilustrados o espectro em função da energia dos fótons obtido no síncrotron SOLEIL com CERISES funcionando em modo de coincidência entre o íon O^+ e foto-elétrons de limiar (TPEPICO). Este espectro representa a integração de espectros de tempo de voo do íon O^+ em diferentes valores de energia dos fótons. Podemos verificar que em energias superiores a cada limite de dissociação (ponto máximo dos picos) começamos a observar a discriminação dos íons mais energéticos. Um outro importante ponto é que antes de cada pico o sinal obtido sobre os íons em coincidência é nulo, o que indica que este estado é realmente puro. À partir deste espectro sabemos exatamente a qual energia dos fótons devemos trabalhar para obter a espécie iônica selecionada nos estados 4S , 2D e 2P (máximos dos picos).

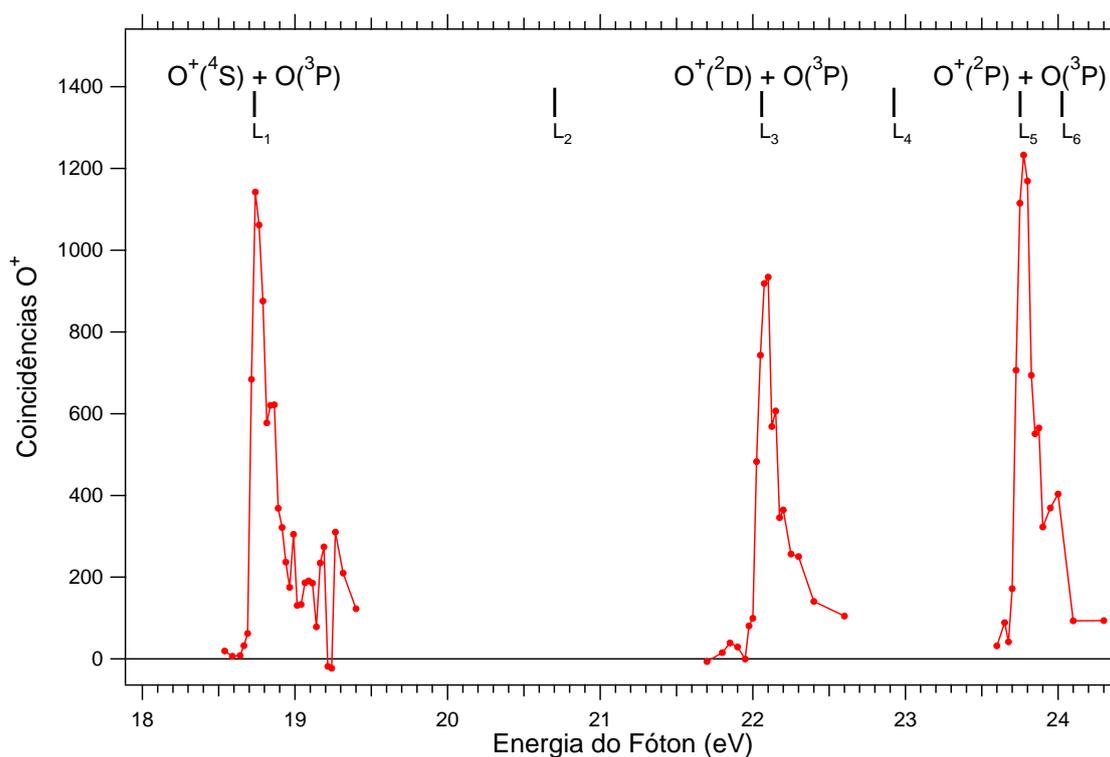


Figura 4.11 - Espectro de coincidência de íons e foto-elétrons de limiar - TPEPICO da fotoionização dissociativa do O_2

C..3 Reação O^+ com o metano

Como já mencionado no início deste capítulo, para evitar a sobreposição da razão m/z dos íons detectados provenientes da reação entre o O^+ e o metano, foram estudadas reações envolvendo o metano deuterado e o isótopo $^{18}O^+$, como listado no início deste capítulo, nas equações (4.1, 4.2 e 4.3).

Este estudo consistiu, em um primeiro momento, de uma série de experiências em modo contínuo (sem seleção do cátion no seus estados excitados) para sondar quais produtos desta reação seriam influenciados pela excitação do cátion O^+ . Estes estudos consistiram de espectros de cada produto da reação em função da energia de colisão para três energias de fótons diferentes. Apesar destes espectros não fornecerem a informação discriminada da reação do estado excitado do O^+ , eles servem como indicadores da possível influência da excitação do O^+ para a produção de cada produto.

Neste estudo foram observados como principais produtos desta reação os cátions CH_4^+ e CH_3^+ . Foram também observados os cátions CH_2^+ , H_2CO^+ , H_2O^+ , OH^+ e HCO^+ como produtos minoritários. Entre os produtos minoritários observados neste estudo, optamos por realizar um estudo de coincidência somente dos produtos H_2O^+ , OH^+ e HCO^+ . As razões desta escolha serão melhor explicadas no decorrer desta seção. Para apresentar os resultados obtidos neste estudo escolhi em um primeiro momento apresentar os resultados dos produtos majoritários e em um segundo momento apresentar os resultados de alguns desses produtos minoritários. A seção de choque absoluta de reação para estes produtos minoritários foi obtida a partir da reação $^{18}O^+(^4S, ^2D, ^2P) + CH_4$ com diferentes energias de colisão. Nesse sistema escolhido não há nenhuma sobreposição de massa para nenhum destes produtos.

Antes da realização do estudo deste sistema, nos asseguramos que a razão m/z 18 selecionada da fonte de ionização era proveniente do $^{18}O^+$ e não de impurezas presentes na fonte de ionização, mais precisamente $H_2^{16}O^+(m/z=18)$. Para realizar esta sondagem realizamos um estudo a partir da utilização do $^{16}O_2$. Verificamos que a razão entre $H_2O^+(m/z=18)$ e $O^+(m/z=16)$ que sai da fonte de ionização em modo de coincidência é negligível, encontramos um valor inferior a 0.5 % para todos os estados do cátion O^+ ($^4S, ^2D, ^2P$). Assim, no estudo da reação $^{18}O^+(^4S, ^2D, ^2P) + CH_4$ podemos considerar que a razão $m/z=18$ é associada ao cátion O^+ e não ao cátion H_2O^+ proveniente de impurezas da fonte de ionização.

Para realizar a determinação da seção de choque absoluta para os produtos principais desta reação, CH_3^+ e CH_4^+ , utilizamos o sistema $^{16}\text{O}^+ + \text{CD}_4$. Apesar do sistema $^{18}\text{O}^+ + \text{CH}_4$ ser o que apresenta menor sobreposição das razões m/z para os produtos da reação, ele possui duas desvantagens : primeiro pelo fato do $^{18}\text{O}_2$ ser muito mais caro que CD_4 . Segundo, devido ao fato de que em CERISES o espectro de massa é assimétrico, apresentando um "cauda" no sentido de massas menores. Assim, no sistema $^{18}\text{O}^+ + \text{CH}_4$ teremos que as medidas para um dos principais produtos desta reação CH_4^+ ($m/z=16$) poderá ser contaminado por esta "cauda" proveniente da razão $m/z=18$ do $^{18}\text{O}^+$. Este problema não ocorre no sistema $^{16}\text{O}^+ + \text{CD}_4$, uma vez que a razão m/z dos produtos principais desta reação CD_3^+ ($m/z= 18$) e CD_4^+ ($m/z= 20$) possuem a razão m/z superior a do cátion $^{16}\text{O}^+$.

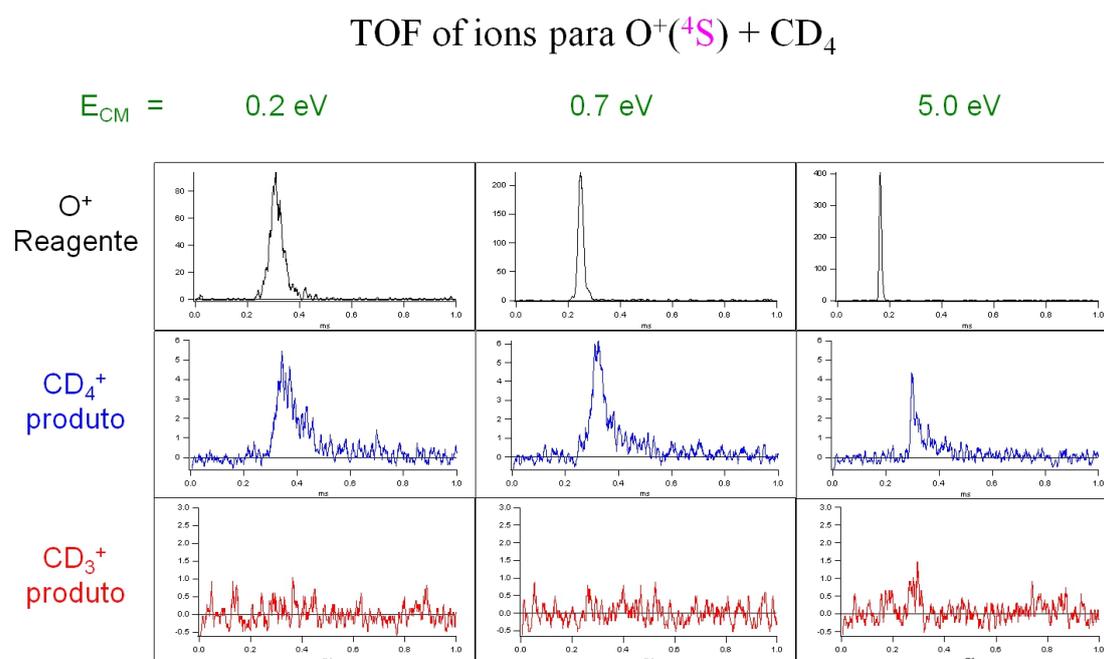


Figura 4.12 - Espectro de massa de tempo de vôo do íon reagente $\text{O}^+(\text{}^4\text{S})$ (em preto) e dos principais produtos da reação $\text{O}^+(\text{}^4\text{S}) + \text{CD}_4$, CD_3^+ (em vermelho) e CD_4^+ (em azul).

Nas figuras 4.12 e 4.13 estão ilustrados os tempos de vôo obtidos do cátion $^{16}\text{O}^+$ e dos principais produtos da reação dos estados ^4S (figura 4.12) e ^2P (figura 4.13) do $^{16}\text{O}^+$ com o metano CH_4 em diferentes energias de colisões. Nestes espectros, podemos verificar a boa correção destes em relação as falsas coincidência, tendo em vista que a base destes

espectros de tempo de voo consiste de um sinal que oscila em torno de zero. A partir da integração do sinal destes espectros de tempo de voo somos capazes de determinar a porcentagem de produção e a seção de choque absoluta para cada produto. Um outro tipo importante de informação que pode ser extraída destes espectros está relacionada com a interpretação dos mecanismos de reação que geraram o respectivo produto. Por exemplo, pela análise do diagrama ilustrado na figura 4.1, temos que na reação envolvendo $O(^4S)$ os canais acessíveis para a criação do CH_4^+ e CH_3^+ são os de transferência de carga ($CH_4^+ + O$) e transferência de H^- ($CH_3^+ + OH$). Porém, para reações envolvendo os estados excitados 2D e 2P podemos também produzir o cátion CH_3^+ via transferência de carga dissociativa ($CH_3^+ + H + O$). Infelizmente, esta análise ainda não foi realizada, por isto não será apresentada nesta tese.

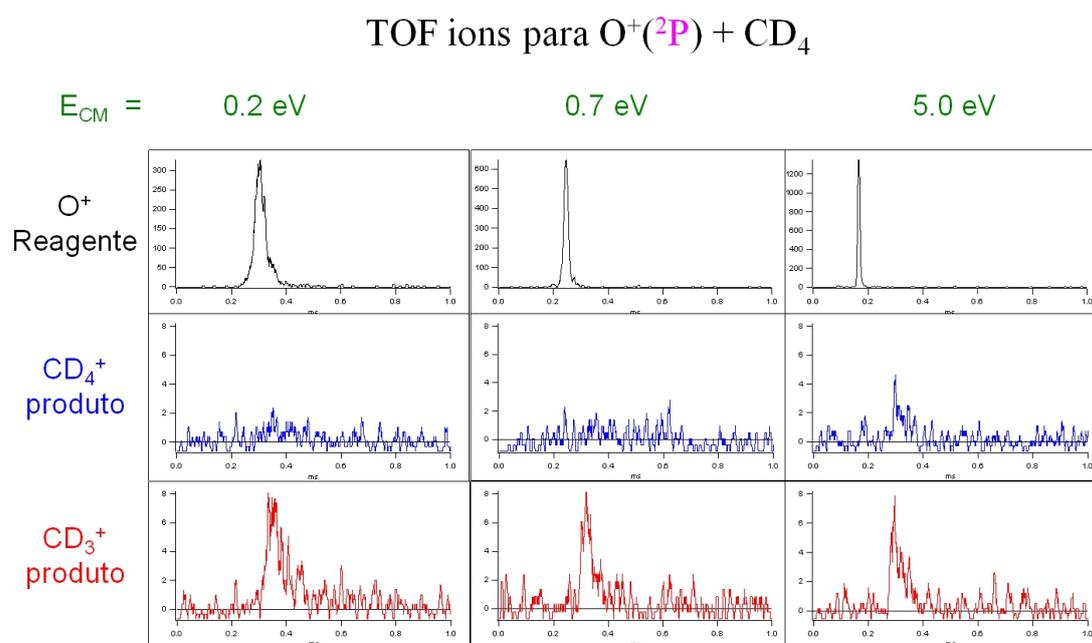


Figura 4.13 - Espectro de massa de tempo de voo do íon reagente $O^+(^2P)$ (em preto) e dos principais produtos da reação $O^+(^2P) + CD_4$, CD_3^+ (em vermelho) e CD_4^+ (em azul).

Na figura 4.14 estão ilustradas as seções de choque absoluta (gráficos superiores em escala logaritmica) obtidas para os principais produtos desta reação, CD_3^+ (em vermelho) e CD_4^+ (em azul), e a porcentagem de produção destes dois produtos em função da energia de colisão e da excitação do O^+ . No gráfico que ilustra a seção de choque para a reação $O(^4S) + CD_4$ temos também ilustrados os valores obtidos por

Levandier *et al.* [5] em forma de círculos abertos, podemos verificar o excelente acordo entre as suas medidas em modo contínuo e as medidas obtidas neste trabalho pela técnica de coincidência.

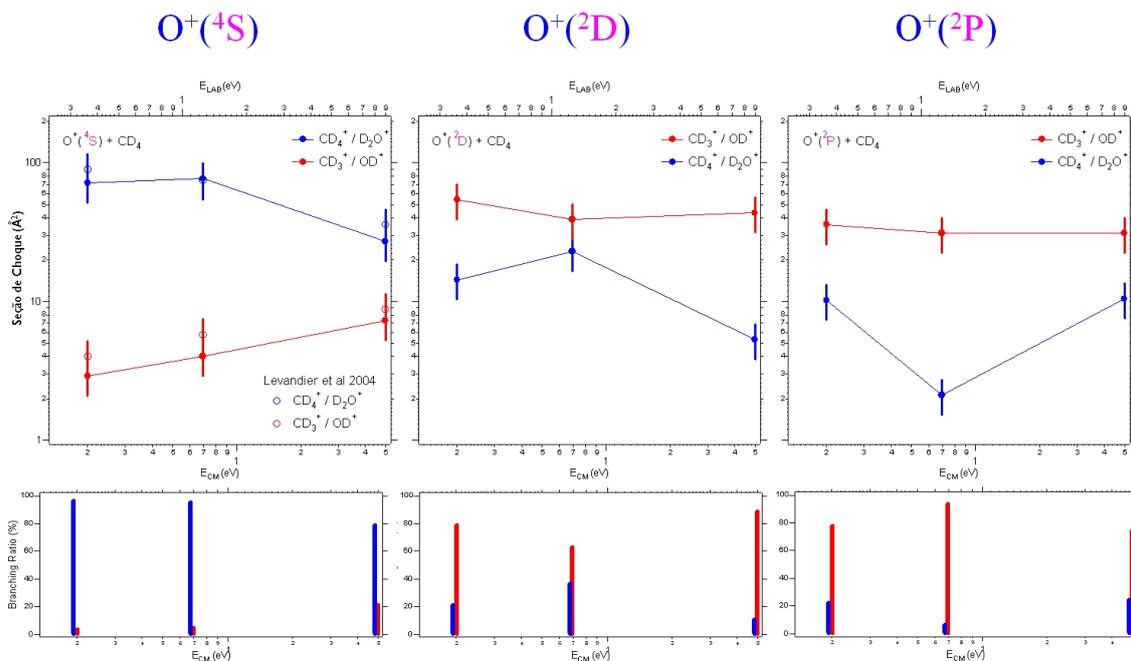


Figura 4.14 - Seção de choque absoluta de reação para os principais produtos da reação $O^+ + CD_4$ em função da energia da excitação do O^+ e da energia de colisão.

Para o sistema $^{16}O^+ + CD_4$, como já ilustrado na figura 4.14, temos uma sobreposição entre a razão m/z de CD_4^+ e D_2O^+ ($m/z=20$) e entre a do CD_3^+ e OD^+ ($m/z=18$). Para tentar estimar a contribuição dos produtos minoritários D_2O^+ e OD^+ na seção de choque absoluta de reação dos produtos principais CD_4^+ e CD_3^+ , determinamos a seção de choque absoluta para estes dois produtos minoritários pela reação do $^{18}O^+$ com o CH_4 , como já mencionado anteriormente.

Para o produto H_2O^+ temos que ele é formado via a dissociação de um complexo $[OCH_4]^+$. Visto isto, para a determinação de seção de choque absoluta desta reação, escolhemos trabalhar com pequenas energias de colisão, uma vez que baixas energias de colisão são mais eficientes para a formação destes complexos. Assim, foi utilizado uma energia de colisão de 0.170 eV. O cátion H_2O^+ não foi observado para as reações envolvendo os estados $2D$ e $2P$ do cátion O^+ . Porém, para a reação envolvendo o cátion no seu estado

fundamental 4S foi obtido um valor de $\sigma_{H_2O^+}(^4S) = 28 \text{ \AA}^2$ para a seção de choque absoluta, que é um pouco superior ao encontrado por Levandier *et al* de 20 \AA^2 , obtido pela reação $^{16}O^+ + CH_4$ [5]. Assim, estimamos que a contribuição deste cátion para a seção de choque absoluta do CD_4^+ , ilustrada na figura 4.14, é nula para os estados 2D e 2P e de 28 \AA^2 para o estado 4S do cátion O^+ , desconsiderando efeitos isotópicos.

A seção de choque de reação obtida para o produto OH^+ é muito pequena, abaixo do limite de sensibilidade da experiência. Assim, estimamos que a contribuição do OD^+ para a seção de choque absoluta do CD_3^+ ilustrada na figura 4.14 seria desprezível.

Assim, pela análise dos gráficos ilustrados na figura 4.14 podemos verificar uma completa inversão quando O^+ é excitado nos estados 2D e 2P em relação ao estado 4S , ou seja, para o estado 4S temos que o produto majoritário é o CD_4^+ (em vermelho) enquanto para os estados 2D e 2P o produto majoritário é o CD_3^+ (em azul). Este resultado é uma forte indicação que a energia suplementar do O^+ excitado permite que o cation CD_4^+ seja produzido com uma maior energia interna acarretando em sua dissociação em $CH_3^+ + H + O$ como ilustrado no diagrama 4.1.

Em relação ao produto HCO^+ , apesar de não proporcionar nenhum empecilho a determinação da seção de choque do CD_3^+ e do CD_4^+ , foi realizado um estudo em coincidência para este produto, devido ao fato das experiências em modo contínuo indicarem que a formação deste produto poderia ser influenciada pela excitação do O^+ . A seção de choque absoluta obtida para este produto envolvendo o estado 2D do cátion O^+ é de $\sigma_{HCO^+}(^2D) = 8 \text{ \AA}^2$, e para o estado 2P de $\sigma_{HCO^+}(^2P) = 6 \text{ \AA}^2$. Estes valores encontrados estão no limiar do limite de detecção desse sistema, já para o estado fundamental 4S o valor encontrado é muito pequeno, abaixo do limite de detecção da experiência para esse sistema. Acreditamos que para a formação do produto HCO^+ existe uma dependência em relação a excitação do O^+ , porém é necessário confirmar pois as medidas obtidas neste trabalho em relação a este produto estão no limite do que podemos obter.

O próximo passo agora consiste da interação com colaboradores planetólogos para verificar qual é o efeito desta reatividade dependente da excitação do cátion O^+ na densidade de íons na ionosfera de Titan.

D. Síntese

Pela primeira vez foi determinado o efeito da excitação do O^+ na reação com o CH_4 . Foi observado uma forte influência na reatividade do O^+ com o CH_4 em função de sua energia interna. Uma inversão entre os produtos majoritários deste reação, CH_4 e CH_3 , em função da excitação do O^+ foi observado. Sendo essa inversão uma forte indicação de que a energia aportada pelos estados excitados do O^+ é transferida para o CH_4^+ , que obtem energia suficiente para se fragmentar em $CH_3^+ + O$. Futuras análises dos espectros de tempo de vôo obtidos dos produtos auxiliarão para a confirmação desta interpretação. Porém ao se fornecer a mesma energia (5 eV) ao sistema em forma de energia de colisão, esta inversão não é observada.

Capítulo 5

Estudos de reações íons-moléculas do $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ e Kr^+ com C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8

Este capítulo será apresentado sob a forma de artigo acompanhado de um pequeno resumo deste.

Este estudo consiste da determinação da constante de velocidade e das razões entre os produtos gerados da reação N^+ com as moléculas C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 pela utilização de uma montagem SIFT do tipo comercial de pequeno porte. Estudos sobre a reação deste cátion com moléculas de hidrocarbonos como CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 , já foram bem exploradas, inclusive pela utilização da técnica SIFT [120], sempre como uma das motivações a de fornecer dados para modelizações da ionosfera de Titan. Porém nada se sabia até o presente momento sobre a reação deste cátion com os hidrocarbonos C3 (C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8), estas espécies, apesar de não serem as mais abundantes, são também presentes na ionosfera de Titan e podem contribuir para a química da ionosfera. Este trabalho possui também como motivação mostrar que este tipo de montagem SIFT de pequeno porte pode ser utilizado para este tipo de estudo.

Os íons N^+ foram criados através de uma descarga de microondas da molécula N_2 em um fluxo de He. Esta fonte de íons consiste de um tubo de vidro inserido em uma cavidade ressonante conectada a uma fonte microondas. Uma vez criados os íons, eles são selecionados em massa por um primeiro filtro quadrupolar e injetados em um alto fluxo

de He. A molécula reagente é então introduzida no interior deste fluxo de He, onde os íons se encontram. Os produtos desta reação são assim selecionados em massa por um segundo filtro quadrupolar e detectados por um detector de canais multiplicadores de elétrons ou inglês *channel electron multiplier*.

Neste estudo foram também realizadas experiências de calibração envolvendo a reação do Kr^+ com C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 , afim de validar os resultados obtidos das reações com N^+ . Para a reação do cátion N^+ com a molécula C_3H_6 e C_3H_8 , os únicos produtos observados foram hidrocarbonos C_xH_y^+ . Porém, para a reação $\text{N}^+ + \text{C}_3\text{H}_4$ 15 % dos produtos são hidrocarbonos que contem Nitrogênio. Para todos os sistemas estudados neste trabalho do N^+ foi encontrado a constante de velocidade de reação $k = 2(0.4) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Maiores detalhes sobre o experimento e os resultados deste estudo se encontram no artigo anexado neste capítulo.

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

K. Dryahina et al. *Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N^+ (3P) and Kr^+ with C_3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*. The Journal of Physical Chemistry A, **115**, 7310-7315, 2011. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>

Capítulo 6

Conclusão Geral e Perspectivas

Neste trabalho os radicais CH_3 e CF_3 foram produzidos com grande eficiência pela técnica de pirólise rápida do CH_3NO_2 e C_2F_6 . Porém, existe a ambição da construção de uma fonte de produção de radicais pela utilização da técnica de fotólise, tanto para a produção do radical no Centro de Laser quanto no Síncrotron SOLEIL. O objetivo da utilização da utilização da técnica de fotólise é de obter os radicais com baixas temperaturas.

Foi construído um espectrômetro PFI-ZEKE para o Centro de Laser da *Université Paris Sud XI*. Mostramos neste trabalho que, pela utilização da radiação VUV gerada no CLUPS juntamente com este espectrômetro somos capazes de obter espectros com resolução de até 0.84 cm^{-1} . Foi mostrado também que somos capazes de realizar com este espectrômetro a espectroscopia PFI-ZEKE do radical metil produzido pela pirólise rápida. Infelizmente, devido a falta de fluxo de fótons, não foi possível obter o espectro PFI-ZEKE do radical metila excitado. Porém, modificações já estão em andamento afim de aumentar o fluxo de fótons em um fator 5. Existe também a intenção de se realizar um estudo de espectroscopia PFI-ZEKE do radical CF_3 no CLUPS, como também de determinar a seção de choque absoluta de fotoionização deste radical, este trabalho seria a continuação dos experimentos de produção do cátions CF_3^+ realizados em SOLEIL.

Foram obtidos pela primeira vez os espectros de TPE dos radicais CH_3 (9.7 - 10.4 eV) e CF_3 (8.5 - 12.4 eV), e concluímos que somos capazes de produzir estes dois cátions selecionados em seus níveis de energias vibracionalmente excitados, principalmente no modo de vibração simétrico OPLA. A próxima etapa, consiste do estudo da reação destes cátions selecionados em energia interna na montagem CERISES. Para isto, estão em andamento estudos para implementação de uma fonte de radicais em CERISES, cuja previsão para a

realização das primeiras experiências com esta fonte são para meados do ano de 2012. Apesar de não constar neste manuscrito, trabalhei também na implementação de um detector de elétrons de limiar baseado no princípio de campo penetrante na montagem CERISES, que a permitiria de funcionar em SOLEIL com o modo multipacotes e não só no modo 8 pacotes, foi mostrado que este detector tem uma grande eficiência na detecção dos foto-elétrons de limiar, porém em relação a eficiência de funcionamento em modo de coincidência ainda está em etapa de otimização.

Uma série de experiências de espectroscopia de foto-elétrons de limiar foram realizadas sobre os radicais C_2H_3 e C_2H_5 no síncrotron SOLEIL para a caracterização dos seus estados excitados. Estes resultados não constam neste manuscrito por se tratar da etapa inicial deste estudo.

Em relação aos resultados obtidos para a reação $O^+(^4S, ^2D, ^2P) + CH_4$, foi observado uma forte dependência da seção de choque da reação dos seus principais produtos de reação (CH_3^+ e CH_4^+) em função da excitação do cátion O^+ . O próximo passo em relação a este estudo é a interação com planetólogos para verificar se esta forte dependência da seção de choque influenciará na densidades de íons presentes na ionosfera de Titan.

Nesta tese foi mostrado também que estudos de determinação da constante de velocidade de reação podem ser realizados em uma montagem SIFT comercial de pequeno porte. Pela primeira vez, foram determinados experimentalmente a constante de velocidade e as razões entre a produção dos diferentes produtos de reação entre $N^+(^3P)$ e C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8 .

E para finalizar, gostaria de mencionar também o aspecto de formação profissional proporcionado pela realização dos estudos mencionados neste manuscrito. Esta tese me permitiu ter contato com uma série de técnicas experimentais diferentes e complementares, tanto no estudo de fotoionização quanto no estudo de reações, me possibilitando uma formação experimental diversificada. Tive a oportunidade de realizar trabalhos que demonstram a grande complementariedade entre estudos realizados a partir da radiação VUV síncrotron e da radiação laser VUV.

Apêndice

Modelo de Fotoionização

Neste apêndice será apresentado dois modelos similares para descrever as intensidades no processo de fotoionização, um correspondente a moléculas diatômicas (modelo BOS) [105] e o outro correspondente a moléculas poliatômicas do tipo pião simétricas (modelo de Willitsch e Merkt [75]).

A. Modelo para moléculas diatômicas

O modelo desenvolvido por Buckingham, Orr e Sichel [105] nos possibilita de calcular a distribuição de intensidades observadas em um processo de fotoionização direta de moléculas diatômicas. Neste modelo considera-se que o momento angular do fóton é completamente absorvido pelo fotoelétron, deixando um "buraco" no orbital do qual ele foi ejetado. E considera-se o mecanismo de fotoionização como sendo uma transição dipolar entre o estado inicial da molécula e o estado final (íon + fotoelétron).

A seção de choque de fotoionização segundo o modelo BOS, de maneira simplificada, se baseia em dois termos. Em um coeficiente $C_{l''}$ que é relacionado ao momento de transição eletrônica (equação (26) do artigo original de Buckingham, Orr e Sichel [105]), sendo l'' o número quântico do momento angular orbital do elétron antes de ocorrer a fotoionização e um fator Q que carrega a dependência da seção de choque de fotoionização do número quântico rotacional :

$$\sigma_{total} \propto \sum_{l''} (2J'' + 1) Q(l''; J'', N^+) C_{l''} e^{-E_i/kT_{rot}}, \quad (.1)$$

sendo $e^{-E_i/kT_{rot}}$ o fator de Boltzmann.

Para o caso particular do NO estudado neste manuscrito temos que a transição do sistema $\text{NO}(X^2\Pi_{1/2}^+, v = 0, J) \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+, v^+ = 2, J^+)$ pode ser descrita por uma transição do caso (a) para o caso (b) de Hund. Assim o termo Q que descreve esta transição pode ser representada por :

$$Q(l'', J'', J^+) = (2J^+ + 1) \sum_{\chi=l''-1/2}^{\chi=l''+1/2} (2\chi + 1) \begin{pmatrix} l'' & S'' & \chi \\ -\Delta\Lambda & \Sigma'' & \Lambda^+ - \Omega'' \end{pmatrix}^2 \times \begin{pmatrix} J^+ & \chi & J'' \\ -\Lambda^+ & \Lambda^+ - \Omega'' & \Omega'' \end{pmatrix}^2, \quad (2)$$

sendo $\Delta\Lambda = \Lambda^+ - \Lambda''$, $\Omega'' = \Lambda'' + \Sigma''$, onde Λ e Σ são os números quânticos das projeções dos momentos angulares orbital (**L**) e do spin eletrônico (**S**) no eixo molecular, J o número quântico do momento angular total e os índices ($''$) e ($^+$) referentes ao NO e ao NO^+ .

B. Modelo para pião simétrica

Baseado no modelo desenvolvido por Buckingham, Orr e Sichel [105], Willitsch e Merkt [75] desenvolveram um modelo para descrever a distribuição de intensidades para as moléculas poliatômicas pião simétrica que é expressa por

$$\sigma_{total} \propto \sum_{|\lambda''| \leq l''} \rho''(2N^+ + 1)Q(\lambda; N'', N^+)B_{l''\lambda''}, \quad (3)$$

onde o fator ρ'' representa um fator de ponderação do estado inicial do neutro

$$\rho = \chi''(2N'' + 1)e^{-E_i/kT_{rot}}, \quad (4)$$

sendo χ'' o peso estatístico do spin nuclear, λ'' o numero quântico da projeção de **L''** no eixo molecular e o fator Q sendo expresso como :

$$Q(\lambda; J'', N^+) = (2N^+ + 1) \begin{pmatrix} N^+ & l'' & N'' \\ -K & \lambda'' & K'' \end{pmatrix}^2 \quad (5)$$

onde N é momento angular total desconsiderando o spin e K é o número quântico da projeção de \mathbf{N} no eixo molecular. O coeficiente $B_{l''\lambda'}$ está relacionado ao momento de transição eletrônica e é um dos parâmetros que é ajustado na comparação com as intensidades das raia rotacionais observadas.

Referências Bibliográficas

- [1] J. A. BLUSH, P. CHEN, R. T. WIEDMANN et M. G. WHITE : «*Rotationally resolved threshold photoelectron spectrum of the methyl radical*». The Journal of Chemical Physics, **98** (4), 3557–3559 (1993). <http://link.aip.org/link/?JCP/98/3557/1>.
6 citações páginas 3, 11, 50, 51, 67 e 86.
- [2] A. M. SCHULENBURG, C. ALCARAZ, G. GRASSI et F. MERKT : «*Rovibrational photoionization dynamics of methyl and its isotopomers studied by high-resolution photoionization and photoelectron spectroscopy*». Journal of Chemical Physics, **125** (10), 104310 (2006).
15 citações páginas 3, 11, 19, 41, 46, 48, 49, 50, 51, 56, 57, 67, 77, 86 e 88.
- [3] A. M. SCHULENBURG : «*Investigation of organic cations by high-resolution photoelectron spectroscopy*». Thèse de doctorat ETH Zurich (2009).
5 citações páginas 3, 11, 67, 71 e 77.
- [4] X. LI, Y.-L. HUANG, G. D. FLESCH et C. Y. NG : «*A state-selected study of ion-molecule reactions $O^+(^4S, ^2D, ^2P) + N_2$* ». Journal of Chemical Physics, **106**, 1373–1381 (1997).
2 citações páginas 3 e 11.
- [5] D. LEVANDIER, Y. CHIU, R. DRESSLER, L. SUN et G. SCHATZ : «*Hyperthermal reactions of $O^+(^4S_{3/2})$ with CD_4 and CH_4 : Theory and experiment*». Journal of Physical Chemistry A, **108** (45), 9794–9804 NOV 11 (2004) ISSN 1089-5639.
7 citações páginas 3, 6, 11, 90, 91, 113 e 114.
- [6] D. LEVANDIER, Y. H. CHIU et R. A. DRESSLER : «*Reactions of O^+ with C_nH_{2n+2} , $n=2-4$: A guided-ion beam study*». Journal of Chemical Physics, **120**, 6999 (2004).
2 citações páginas 3 e 11.
- [7] G. A. GARCIA, H. SOLDI-LOSE et L. NAHON : «*A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy*

- on mass selected ions using synchrotron radiation*». Review of Scientific Instruments, **80** (2), 023102 (2009). *6 citações páginas 4, 26, 29, 30, 31 e 34.*
- [8] N. CARRASCO *et al.* : «*Sensitivity of a Titan ionospheric model to the ion-molecule reaction parameters*». Planetary and Space Science, **56**, 1644–1657 (2008). *Citado página 8.*
- [9] P. PERNOT, N. CARRASCO, R. THISSEN et I. SCHIMITZ-AFONSO : «*Tholinomics - Chemical Analyses of Nitrogen-Rich Polymers*». Analytical Chemistry, **82**, 1371–1379 (2010). *Citado página 8.*
- [10] V. VUITTON *et al.* : «*Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere*». Planetary and Space Science, **57**, 1558–1572 (2009). *Citado página 8.*
- [11] N. CARRASCO et P. PERNOT : «*Modeling of branching ratio uncertainty in chemical networks by Dirichlet distributions*». Journal of Physical Chemistry A, **111**, 3507–3512 (2007). *Citado página 8.*
- [12] N. CARRASCO, O. DUTUIT, R. THISSEN, M. BANASZKIEWICZ et P. PERNOT : «*Uncertainty analysis of bimolecular reactions in Titan ionosphere chemistry model*». Planetary and Space Science, **55**, 141–157 (2007). *Citado página 8.*
- [13] N. CARRASCO, N. HÉRBRARD, M. BANASZKIEWICZ, M. DOBRIJEVIC et P. PERNOT : «*Influence of neutral transport on ion chemistry uncertainties in Titan ionosphere*». Icarus, **192**, 519–526 (2007). *Citado página 8.*
- [14] C. ALCARAZ, I. FISCHER et D. SCHRÖDER : «*Radical Chemistry in the Gas Phase in Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*». Wiley, (2011). *Citado página 10.*
- [15] G. K. JARVIS, M. EVANS, C. Y. NG et K. MITSUKE : «*Rotational-resolved pulsed field ionization photoelectron study of NO^+ ($X^1\Sigma^+$, $v^+ = 0 - 32$) in the energy range of 9.24-16.80 eV*». Journal of Chemical Physics, **111**, 3058–3069 (1999). *3 citações páginas 11, 84 e 85.*
- [16] W. HABENICHT, R. MAUMANN, K. MÜLLER-DETHLEFS et E. W. SCHLAG : «*Dynamics of molecular photoionization studied by zero kinetic photoelectron spectroscopy*». Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, **92**, 414–416 (1988). *2 citações páginas 11 e 81.*

-
- [17] K. MÜLLER-DETHLEFS, M. SANDER et E. W. SCHLAG : «*Two-colour photionization resonance spectroscopy of NO : Complete separation of rotational levels of NO⁺ at the ionization threshold*». Chemical Physics Letters, **112**, 291 (1984).
3 citações páginas 11, 67 e 81.
- [18] K. MÜLLER-DETHLEFS, M. SANDER et E. W. SCHLAG : «*A novel method capable of resolving rotational ionic states by the detection of threshold electrons with a resolution of 1.2 cm⁻¹*». Naturforsch. A, **39**, 1089–1091 (1984). 2 citações páginas 11 e 81.
- [19] G. REISER, W. HABERNICHT, K. MÜLLER-DETHLEFS et E. W. SCHLAG : «*The ionization energy of nitric oxide*». Chemical Physics Letters, **152**, 119 (1988).
3 citações páginas 11, 68 e 81.
- [20] G. REISER, D. RIEGER et K. MÜLLER-DETHLEFS : «*Angular Distribution of Near-Zero Kinetic Energy Photoelectrons from the Lowest Rotational States of the NO A²Σ⁺ State*». Chemical Physics Letters, **183**, 239–244 (1991). Citado página 11.
- [21] R. WIEDMANN, M. WHITE, K. WANG et V. MCKOY : «*Single-Photon Threshold Photoionization of NO*». Journal of Chemical Physics, **98**, 7673–7679 (1993).
Citado página 11.
- [22] C. DE LASER DE L'UNIVERSITÉ PARIS SUD XI : <http://www.clups.u-psud.fr/>.
Citado página 11.
- [23] S. M. HÖRST, V. VUITTON et R. V. YELLE. *Journal of Geophysical Research*, **113**, E10006 (2008).
Citado página 11.
- [24] R. E. HARTLE *et al.* *Planetary and Space Science*, **54**, 1211 (2006). Citado página 11.
- [25] B. K. CUNHA DE MIRANDA *et al.* : «*Threshold Photoelectron Spectroscopy of the Methyl Radical Isotopomers, CH₃, CH₂D, CHD₂ and CD₃ : Synergy between VUV Synchrotron Radiation Experiments and Explicitly Correlated Coupled Cluster Calculations*». The Journal of Physical Chemistry A, **114** (14), 4818–4830 (2010). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp909422q>.
8 citações páginas 12, 13, 47, 48, 51, 54, 58 e 59.
- [26] K. DRYAHINA *et al.* : «*Selected Ion Flow Tube Study of Ion-Molecule Reactions of N⁺ (³P) and Kr⁺ with C3 Hydrocarbons Propane, Propene, and Propyne*». The

- Journal of Physical Chemistry A, Aceito para publicação, (0) (2011). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200787d>. *Citado página 13.*
- [27] B. GANS *et al.* : «*Determination of the absolute photoionization cross sections of CH₃ and I produced from a pyrolysis source, by combined synchrotron and VUV laser studies*». The Journal of Physical Chemistry A, **114**, 3237–3246 (2010). *2 citações páginas 13 e 34.*
- [28] P. HEMBERGER *et al.* : «*Threshold Photoelectron Spectroscopy of Cyclopropenylidene, Chlorocyclopropenylidene, and Their Deuterated Isotopomers*». The Journal of Physical Chemistry A, **114** (42), 11269–11276 (2010). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp104019d>. *2 citações páginas 13 e 21.*
- [29] P. HEMBERGER *et al.* : «*Photoionization of Propargyl and Bromopropargyl Radicals : A Threshold Photoelectron Spectroscopic Study*». The Journal of Physical Chemistry A, **115** (11), 2225–2230 (2011). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp112110j>. *2 citações páginas 13 e 21.*
- [30] P. BOTSCHWINA, P. ROSMUS et E.-A. REINSCH : «*Spectroscopic properties of the hydroxonium ion calculated from scep cepa wavefunctions*». Chemical Physics Letters, **102** (4), 299–306 (1983). *Citado página 15.*
- [31] C. LIFSHITZ et W. A. CHUPKA : «*Photoionization of the CF₃ Free Radical*». The Journal of Chemical Physics, **47**, 3439–3443 (1967). *3 citações páginas 15, 63 e 64.*
- [32] M.-F. JAGOD, M. RÖSSLEIN, C. M. GABRYS et T. OKA : «*Infrared spectroscopy of carbo-ions : the ν_1 and ν_4 bands of CH₂D⁺, and the ν_1 band of CHD₂⁺*». Journal of Molecular Spectroscopy, **153**, 666–679 (1992). *2 citações páginas 15 e 50.*
- [33] M. W. CROFTON, W. A. KREINER, M.-F. JAGOD, B. D. REHFUSS et T. OKA : «*Observation of the infrared spectrum of methyl cation CH₃⁺*». Journal of Chemical Physics, **83** (7), 3702–3 (1985). *2 citações páginas 15 e 67.*
- [34] M. W. CROFTON, M.-F. JAGOD, B. D. REHFUSS, W. A. KREINER et T. OKA : «*Infrared spectroscopy of carbo-ions. III. ν_3 band of methyl cation CH₃⁺*». Journal of Chemical Physics, **88** (2), 666–77 (1988). *2 citações páginas 15 e 67.*
- [35] M.-F. JAGOD, C. M. GABRYS, M. RÖSSLEIN, D. UY et T. OKA : «*Infrared spectrum of CH₃⁺ spectrum involving high rovibrational levels*». Canadian Journal of Physics, **72**, 1192–9 (1994). *3 citações páginas 15, 49 e 67.*

- [36] T. KOENIG, T. BALLE et W. SNELL : «*Helium(I) photoelectron spectra of organic radical*». Journal of the American Chemical Society, **97** (3), 662–3 (1975).
3 citações páginas 15, 54 e 59.
- [37] T. KOENIG, T. BALLE et J. C. CHANG : «*Franck Condon factors for the He(I) photoelectron spectrum of methyl radical*». Spectroscopy Letters, **9** (11), 755–64 (1976).
3 citações páginas 15, 54 e 59.
- [38] J. DYKE, N. JONATHAN, E. LEE et A. MORRIS : «*Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. VII. The methyl radical*». Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, **72** (8), 1385–96 (1976).
6 citações páginas 15, 20, 52, 54, 55 e 59.
- [39] X. LIU, R. L. GROSS et A. G. SUITS : «*Heavy Electron Photoelectron Spectroscopy : Rotationally Resolved Ion Pair Imaging of CH_3^+* ». Science, **294**, 2527–2529 décembre (2001).
2 citações páginas 15 e 59.
- [40] M. AHMED, D. PETERKA, P. REGAN, X. LIU et A. SUITS : «*Ion pair imaging spectroscopy : $CH_3Cl \rightarrow CH_3^+ + Cl^-$* ». Chemical Physics Letters, **339**, 203–208 (2001).
Citado página 15.
- [41] J. M. BOWMAN, X. HUANG, L. B. HARDING et S. CARTER : «*The determination of molecular properties from MULTIMODE with an application to the calculation of Franck-Condon factors for photoionization of CF_3 to CF_3^+* ». Molecular Physics, **104**, 33–45 (2006).
4 citações páginas 15, 61, 63 e 64.
- [42] F. AGUIRRE et S. T. PRATT : «*Photoionization of vibrationally hot CH_3 and CF_3* ». Journal of Chemical Physics, **122** (23), 234303 (2005). <http://link.aip.org/link/?JCP/122/234303/1>.
Citado página 15.
- [43] J. H. D. ELAND : «*Photoelectron Spectroscopy*». Butterworth & Co Ltd, (1984).
Citado página 17.
- [44] D. W. KOHN, H. CLAUBERG et P. CHEN : «*Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion*». Review of Scientific Instruments, **63** (8), 4003 (1992).
3 citações páginas 19, 24 e 27.
- [45] T. OKA, K. J. SAYKALLY et E. HIROTA. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **324**, 81 (1988).
Citado página 19.

-
- [46] D. T. ANDERSON, S. DAVIS, T. S. ZWIER et D. J. NESBITT. *Chemical Physics Letters*, **258**, 207 (1996). *Citado página 19.*
- [47] F. I. VILESOV, B. L. KURBATOV et A. N. TEREKIN. *Dokl Akad Nauk SSSR*, **138**, 1329ff (1961). *Citado página 20.*
- [48] D. W. TURNER et M. I. A. JOBORY. *Journal of Chemical Physics*, **37**, 3007 (1962). *Citado página 20.*
- [49] D. W. TURNER : «*Photoelectron Spectroscopy*». *Annual Review of Physical Chemistry*, **21**, 107–128 (1970). *Citado página 20.*
- [50] M. C. R. COCKETT : «*Photoelectron Spectroscopy without Photoelectrons : Twenty years of ZEKE Spectroscopy*». *Chemical Society Reviews*, **34**, 935–948 (2005). *2 citações páginas 21 e 68.*
- [51] W. C. WILEY et I. H. MCLAREN : «*Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*». *Review of Scientific Instruments*, **26** (12), 1150–1157 (1955). <http://link.aip.org/link/?RSI/26/1150/1>. *2 citações páginas 22 e 30.*
- [52] A. T. J. B. EPPINK et D. H. PARKER : «*Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*». *Review of Scientific Instruments*, **68** (9), 3477–3484 (1997). <http://link.aip.org/link/?RSI/68/3477/1>. *2 citações páginas 22 e 23.*
- [53] B. J. WHITAKER : «*Imaging in Chemical Dynamics, Chap. 5, ACS Symposium Series 770*». Oxford University Press, Oxford, (2002). *Citado página 24.*
- [54] V. DRIBINSKI, A. OSSADTCHI, V. A. MANDELSHTAM et H. REISLER. *Review of Scientific Instruments*, **73**, 2634 (2002). *Citado página 24.*
- [55] G. A. GARCIA, I. POWIS et L. NAHON : «*Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion*». *Review of Scientific Instruments*, **75**, 4989 (2004). *Citado página 24.*
- [56] DESIRS : [www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/Lignes Lumiere/DESIRS](http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/Lignes_Lumiere/DESIRS). *Citado página 25.*
- [57] B. MERCIER *et al.* : «*Experimental and theoretical study of a differentially-pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the VUV photon energy*

- range*». Journal of Vacuum Science & Technology A, **18**, 2533–2541 (2000).
2 citações páginas 25 e 26.
- [58] O. MARCOUILLÉ *et al.* : «*Design, construction and magnetic measurements of the HU640 (OPHELIE2) undulator dedicated to the DESIRS VUV beamline at SOLEIL*». In Synchrotron Radiation Instrumentation; Choi, J. Y., Rah, S., Eds.; Springer : Heidelberg., **879**, Parts 1 & 2, p 311 (2007). Citado página 25.
- [59] L. NAHON *et al.* : «*Very-high spectral resolution obtained with SU5 : a VUV undulator-based beamline at Super-ACO*». Review of Scientific Instruments, **72**, 1320–1329 (2001). 2 citações páginas 25 e 26.
- [60] L. NAHON *et al.* : «*Complete characterization of SU5 : a VUV high resolution beamline with variable polarizations*». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **467-468**, 453–7 (2001). Citado página 25.
- [61] M. RICHARD-VIARD, A. DELBOULBÉ *et M.* VERVLOET : «*Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities : application to N_2O^+ ions in the Franck-Condon gap and small ionic water clusters*». Chemical Physics, **209** (2,3), 159 (1996). Citado página 28.
- [62] T. SCHÜSSLER *et al.* : «*The vacuum ultraviolet photochemistry of the allyl radical investigated using synchrotron radiation*». Journal of Chemical Physics, **118** (20), 9077–9080 (2003). 2 citações páginas 28 e 50.
- [63] T. SCHÜSSLER, W. ROTH, T. GERBER, C. ALCARAZ *et I.* FISCHER : «*The VUV photochemistry of radicals : C_3H_3 and C_2H_5* ». Physical Chemistry Chemical Physics, **7** (5), 819–825 (2005). 2 citações páginas 28 e 50.
- [64] I. FISCHER, T. SCHÜSSLER, H. J. DEYERL, M. ELHANINE *et C.* ALCARAZ : «*Photoionization and dissociative photoionization of the allyl radical, C_3H_5* ». International Journal of Mass Spectrometry, **261** (2-3), 227–233 (2007). 2 citações páginas 28 e 50.
- [65] G. A. GARCIA, L. NAHON, C. J. HARDING, E. A. MIKAJLO *et I.* POWIS : «*A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies*». Review of Scientific Instruments, **76** (5), 053302 (2005).
<http://link.aip.org/link/?RSI/76/053302/1>. 3 citações páginas 29, 30 e 31.
- [66] B. GANS : «*Photolyse du méthane, application à l'atmosphère de Titan*». Thèse de doctorat Université Paris 11, Orsay (France) (2010). Citado página 34.

-
- [67] N. A. S. DATABASE : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
4 citações páginas 37, 41, 42 e 46.
- [68] R. ENGELKE, D. SHIFERL et W. L. EARL. *Journal of Molecular Structure*, **180**, 141 (1988).
Citado página 41.
- [69] B. NOLLER : «*Excited-State Dynamics of Organic Intermediates*». Thèse de doctorat Julius-Maximilians Würzburg University and Université Paris Sud XI (2009).
Citado página 43.
- [70] G. K. JARVIS, K. J. BOYLE, C. A. MAYHEW et R. P. TUCKETT : «*Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy of Perfluorocarbons. 1. Saturated Perfluorocarbons C₂F₆, C₃F₈, and n-C₄F₁₀*». *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 3219 (1998).
Citado página 43.
- [71] N. E. TRIGGS, M. ZAHEDI, J. W. NIBLER, P. DEBARBER et J. J. VALENTINI : «*High resolution study of the ν_1 vibration of CH₃ by coherent Raman photofragment spectroscopy*». *Journal of Chemical Physics*, **96** (3), 1822 (1992) ISSN 00219606. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=7609754&site=ehost-live>.
Citado página 46.
- [72] C. YAMADA, E. HIROTA et K. KAWAGUCHI : «*Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical*». *Journal of Chemical Physics*, **75** (11), 5256–64 (1981).
4 citações páginas 46, 49, 58 e 59.
- [73] H. W. HERMANN et S. R. LEONE : «*Photofragment infrared emission spectroscopy : Vibrational progression and potential parameters of the CH₃(ν_2) "umbrella" mode*». *Journal of Chemical Physics*, **76** (10), 4759–4765 (1982).
Citado página 46.
- [74] T. BAER et P.-M. GUYON : «*An historical introduction to threshold ionization*». Dans I. POWIS, T. BAER et C. NG (rédacteurs) : «*High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies*» Wiley Series in Ion Chemistry and Physics pages 1–20. John Wiley Sons, Chichester (1995).
Citado página 47.
- [75] S. WILLITSCH et F. MERKT : «*Rovibronic photoionization dynamics of asymmetric-top molecules*». *International Journal of Mass Spectrometry*, **245** (1-3), 14–25 (2005).
4 citações páginas 49, 85, 126 e 127.

-
- [76] K. KAWAGUCHI : «*High-resolution Fourier transform infrared spectra of the $CH_3 \nu_3$ and $CH_2D \nu_4$ bands*». *Journal of Molecular Spectroscopy*, **149**, 235–241 (2001).
3 citações páginas 49, 50 e 59.
- [77] W. P. KRAEMER et V. SPIRKO : «*Potential energy function and rotation-vibration energy levels of CH_3^+* ». *Journal of Molecular Spectroscopy*, **149**, 235–241 (1991).
2 citações páginas 49 e 56.
- [78] W. Q. ZHANG, H. KAWAMATA, A. J. MERER et K. P. LIU. *Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 131–133 (2009).
Citado página 50.
- [79] J. M. FRYE, T. J. SEARS et D. LEITNER : «*Diode laser spectroscopy of the ν_2 band of CD_3* ». *Journal of Chemical Physics*, **88**, 5300 (1988). 3 citações páginas 51, 58 e 59.
- [80] T. J. SEARS, J. M. FRYE, V. SPIRKO et W. P. KRAEMER : «*Extended measurements of the ν_2 band of CD_3 and the determination of the vibrational potential function for methyl*». *Journal of Chemical Physics*, **90**, 2125 (1989). 2 citações páginas 51 e 56.
- [81] J. L. BRUM, I. JOHNSON, R. D. et J. W. HUDGENS : «*Electronic spectra of the heteroisotopic CH_2D and CHD_2 radicals by resonance enhanced multiphoton ionization*». *Journal of Chemical Physics*, **98** (5), 3732–6 (1993).
Citado página 59.
- [82] G. A. CARLSON et G. C. PIMENTEL : «*Infrared Detection of Gaseous Trifluoromethyl Radical*». *Journal of Chemical Physics*, **44**, 4053–4054 (1966).
Citado página 61.
- [83] B. J. BOZLEE et J. W. NIBLER : «*Coherent anti-Stokes Raman spectra study of CF_3 and NO photofragments of CF_3NO* ». *Journal of Chemical Physics*, **84**, 3798–3802 (1986).
Citado página 61.
- [84] D. FORNEY, M. E. JACOX et K. K. IRIKURA : «*Matrix isolation study of the interaction of excited neon atoms with CF_4 . Infrared spectra of CF_3^+ and CF_3^-* ». *Journal of Chemical Physics*, **101**, 8290 (1994).
2 citações páginas 63 e 64.
- [85] M. HORN, M. OSWALD, R. OSWALD et P. BOTSCHWINA : «*Calculated Vibrational Structure of the Photoelectron Spectra of Free Radicals*». *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, **99**, 323–331 (1995).
2 citações páginas 63 e 64.
- [86] R. L. ASHER et B. RUSCIC : «*On the heats of formation of trifluoromethyl radical*

- CF₃ and its cation CF₃⁺*. The Journal of Chemical Physics, **106** (1), 210–221 (1997). <http://link.aip.org/link/?JCP/106/210/1>. Citado página 64.
- [87] G. A. GARCIA, P.-M. GUYON et I. POWIS : «*Ionization Energy of CF₃ Deduced from Photoionization of Jet-Cooled CF₃Br*». The Journal of Physical Chemistry A, **105** (36), 8296–8301 (2001). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp011008d>. Citado página 64.
- [88] E. E. FERGUSON, T. M. MILLER et A. A. VIGGIANO : «*The reaction HCl⁺ + CF₄ -> HCF₄⁺ + Cl : Implications for the heat of formation of CF₃⁺*». The Journal of Chemical Physics, **118** (5), 2130–2134 (2003). <http://link.aip.org/link/?JCP/118/2130/1>. Citado página 64.
- [89] B. RUSCIC, J. V. MICHAEL, P. C. REDFERN, L. A. CURTISS et K. RAGHAVACHARI : «*Simultaneous Adjustment of Experimentally Based Enthalpies of Formation of CF₃X, X = nil, H, Cl, Br, I, CF₃, CN, and a Probe of G3 Theory*». The Journal of Physical Chemistry A, **102** (52), 10889–10899 (1998). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp983237e>. Citado página 64.
- [90] D. A. DIXON, D. FELLER et G. SANDRONE : «*Heats of Formation of Simple Perfluorinated Carbon Compounds*». The Journal of Physical Chemistry A, **103** (24), 4744–4751 (1999). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp990425b>. Citado página 64.
- [91] A. RICCA : «*Heats of Formation for CF_n (n = 1-4), CF_n⁺ (n = 1-4), and CF_n⁻ (n = 1-3)*». The Journal of Physical Chemistry A, **103** (12), 1876–1879 (1999). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9843555>. Citado página 64.
- [92] P. BOTSCHWINA, M. HORN, R. OSWALD et S. SCHMATZ : «*Theoretical investigations of free radicals and negative molecular ions and their calculated photoelectron spectra*». Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **108**, 109–122 (2000). Citado página 64.
- [93] K. K. IRIKURA : «*The Ionization Energy of CF₃ : When Does Entropy Matter in Gas-Phase Reactions?*». Journal of the American Chemical Society, **121** (33), 7689–7695 (1999). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja991350s>. Citado página 64.
- [94] J.-H. FILLION : «*Etude des états de Rydberg de petites molécules et de petits agré-*

-
- gats par ionisation multiphotonique résonnante. Application à C₂H₂, NO et NO-Ar.*.
Thèse de doctorat Université Paris-Sud XI (1995). *Citado página 69.*
- [95] H. PALM et F. MERKT : «*Ion density effects in the pulsed field ionization of high Rydberg states*». *Chemical Physics Letters*, **270**, 1–8 (1997). *Citado página 70.*
- [96] W. A. CHUPKA. *Journal of Chemical Physics*, **98**, 4520 (1993). *Citado página 72.*
- [97] R. W. BOYD : «*Nonlinear Optics, Third Edition*». Elsevier, (2008).
Citado página 72.
- [98] J. W. HEPBURN : «*Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*». World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda Singapore, (1991).
Citado página 72.
- [99] H. H. FIELDING *et al.* : «*Generation of coherent VUV radiation using resonance-enhanced four-wave difference-mixing of nanosecond and femtosecond laser pulses in Kr*». *Optics Communications*, **123** (1-3), 129 – 132 (1996) ISSN 0030-4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVF-3VTC62N-3T/2/bbf7c56e96655124a1a4990ea67ce2>.
Citado página 74.
- [100] G. BJORKLUND : «*Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media*». *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **11** (6), 287 – 296 jun (1975) ISSN 0018-9197.
Citado página 74.
- [101] K. ITOH, W. WATANABE et Y. OZEKI : «*Nonlinear Ultrafast Focal-Point Optics for Microscopic Imaging, Manipulation, and Machining*». *Proceedings of the IEEE*, **97**, 1011 (2009).
Citado página 74.
- [102] C. ALCARAZ *et al.* : «*Une ligne VUV au Serveur Laser du Centre Laser de l'Université Paris-Sud*». UVX 2008 EDP Sciences, pages 1–6 (2009). *Citado página 74.*
- [103] QUANTEL : <http://www.quantel.fr/fr/>. *Citado página 74.*
- [104] C. E. MOORE : *Atomic Energy Levels, NBS Circular 467/2, National Bureau of Standards, Washington D. C.* (1952). *Citado página 76.*
- [105] A. D. BUCKINGHAM, B. J. ORR et M. SICHEL : «*Angular distribution and intensity in molecular photoelectron spectroscopy. I. General theory for diatomic molecules*». *Philosophical Transactions of the Royal Society London. A*, **268**, 147–157 (1970).
3 citações páginas 83, 126 e 127.

-
- [106] W. KONG, A. RODGERS et J. W. HEPBURN : «*Pulsed field ionization threshold photoelectron spectroscopy with coherent vacuum ultraviolet : $NO^+(a^3\Sigma^+ v=0,1,2)-NO(X^2\Pi_{1/2})$* ». *Journal of Chemical Physics*, **99**, 8571 (1993). *Citado página 85.*
- [107] E. TELOY et G. D. : «*Integral cross sections for ion-molecule reactions. I. The guides beam technique*». *Chemical Physics*, **4**, 417–427 (1974). *Citado página 90.*
- [108] C. NICOLAS : «*Etudes de reactions ion-molecule de l'ionosphere de Titan : reactions de N_2^+ et N^+ avec differentes molecules d'hydrocarbures*». These en cotutelle Universite Paris XI, Orsay (France) et Technische Universite, Chemnitz (Allemagne) (2002). *2 citações páginas 92 e 96.*
- [109] C. NICOLAS, C. ALCARAZ, R. THISSEN, J. ZABKA et O. DUTUIT : «*Effects of ion excitation on charge transfer reactions of the Mars, Venus, and Earth ionospheres*». *Planetary and Space Science*, **50** (9), 877–887 (2002). *Citado página 92.*
- [110] C. METAYER-ZEITOUN : «*Etude de la reaction $C_2H_2^+ + CH_4$ en phase gazeuse, avec des ions reactants selectionnes en energie interne*». Thèse de doctorat Université Paris Sud XI (1992). *Citado página 96.*
- [111] H. PALM : «*Etude des Mecanismes de la Reaction d'ions d'acetylene avec l'ethylene, en fonction de l'energie interne et de l'energie de collision*». Thèse de doctorat Université Paris Sud (1996). *Citado página 96.*
- [112] <http://www.espectrometriademassas.com.br/capitulos/>. *Citado página 96.*
- [113] K. M. ERVIN et P. B. ARMENTROUT. *Journal of Chemical Physics*, **83**, 166–174 (1985). *Citado página 98.*
- [114] G. HENRI *et al.* *Journal of Chemical Physics*, **88**, 6381 (1988). *Citado página 100.*
- [115] G. HENRI. Thèse de doctorat Université Paris Sud XI - França (1989). *Citado página 100.*
- [116] A. LAFOSSE *et al.* : «*Vector correlations in dissociative photoionization of O_2 in the 20–28 eV range. II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution*». *Journal of Chemical Physics*, **117**, 8368 (2002). *2 citações páginas 107 e 108.*
- [117] P. GUYON *et al.* : «*Observation of dissociative states of O_2^+ by threshold*

photoelectron-photoion coincidence». Journal of Physics B, **11**, L141 (1978).

Citado página 108.

- [118] A. LAFOSSE *et al.* : «*Vector correlations in dissociative photoionization of O₂ in the 20 – 28 eV range. I. Electron-ion kinetic energy correlations*». Journal of Chemical Physics, **114**, 6605 (2001).

Citado página 108.

- [119] C. ALCARAZ, C. NICOLAS, R. THISEN, J. ZABKA et O. DUTUIT : «*¹⁵N⁺ + CD₄ and O⁺ + ¹³CO₂ state-selected ion-molecule reactions relevant to the chemistry of planetary ionospheres*». Journal of Physical Chemistry A, **108** (45), 9998–10009 (2004).

Citado página 109.

- [120] V. G. ANICICH, P. WILSON et M. J. MCEWAN : «*A SIFT ion-molecule study of some reactions in Titan's atmosphere. reactions of N⁺, N₂⁺, and HCN⁺ with CH₄, C₂H₂, and C₂H₄*». Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **15** (8), 1148 – 1155 (2004) ISSN 1044-0305. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044030504001977>.

Citado página 116.