
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INSTITUTO DE FÍSICA

DOUTORADO EM FÍSICA

LUIZ ANTONIO VIEIRA MENDES

**ESTUDOS FOTODINÂMICOS POR ESPECTROSCOPIA LASER
E RADIAÇÃO SÍNCROTRON: DE PEQUENOS
HIDROCARBONETOS AOS POLÍMEROS**

NITERÓI

2010

M538 Mendes, Luiz Antonio Vieira.

Estudos fotodinâmicos por espectroscopia laser e radiação Síncrotron : de pequenos hidrocarbonetos aos polímeros / Luiz Antonio Vieira Mendes ; orientadores: Carlos Eduardo Fellows [e] Dolores Gauyacq. -- Niterói, 2010.

178 f. : il.

Tese (Doutorado)- Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, 2010.

Bibliografia: f. 172-178.

1.HIDROCARBONETO. 2.ESTADOS DE RYDBERG. 3.ESPECTROSCOPIA DE LASER. 4.PIRÓLISE I.Fellows, Carlos Eduardo, Orientador. II.Gauyacq, Dolores, Orientador. III.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, Instituição responsável. IV.Université Paris XI, Instituição responsável. V.Título.

CDD 523.01

LUIZ ANTONIO VIEIRA MENDES

**ESTUDOS FOTODINÂMICOS POR ESPECTROSCOPIA LASER
E RADIAÇÃO SÍNCROTRON: DE PEQUENOS
HIDROCARBONETOS AOS POLÍMEROS**

Dissertação de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em física.

Orientadores: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

Profa. Dra. Dolores Gauyacq

Niterói

2010

LUIZ ANTONIO VIEIRA MENDES

ESTUDOS FOTODINÂMICOS POR ESPECTROSCOPIA LASER E RADIAÇÃO SÍNCROTRON: DE PEQUENOS HIDROCARBONETOS AOS POLÍMEROS

Dissertação de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em física.

Aprovada em julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows (Orientador) - Universidade Federal Fluminense – UFF

Profa. Dra. Dolores Gauyacq (Orientadora) - Université Paris Sud XI, França

Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes - Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Profa. Dra. Heloísa Maria Boechat-Roberty - Observatório do Valongo – OV / UFRJ

Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira - Inst. de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Roberto Meigikos dos Anjos - Universidade Federal Fluminense – UFF

CONVIDADA ESPECIAL

Profa. Dra. Séverine Boyé-Péronne - Université Paris Sud XI, França

Niterói / 2010

Dedico este trabalho

*A minha magnífica e dedicada
esposa, Ana Cristina.*

...

AGRADECIMENTOS

Aos que, devido a embriaguez final de escritura de tese, por ventura esqueci.

À minha esposa, primeira pessoa afetada pelo meu trabalho de tese através de dias, noites, semanas e até meses de afastamento. Por ter suportado as sessões de stress e angústia, que embora sem compreender bem por tudo que passei nunca deixou de acreditar e incentivar. Por ter sido testemunha ativa e positiva nestes instantes intensos de pré-tese (acho que também existirão pós-tese). Por ser uma mulher maravilhosa e a melhor companhia que eu poderia ter durante o desenvolvimento deste trabalho.

À memória dos meus avós Jorge e Carolina, tios e tias a quem devo muito pela minha formação pessoal, que influencia diretamente na minha vida profissional.

À minha mãe Cleusa que mesmo de longe sempre olhou por mim.

Aos amigos fieis de todas as horas acadêmicas ou não. Marciano pelo bom humor, sagacidade acadêmica e disposição de malhar, Gralha pelo gentil mal humor que só ele é capaz de exprimir, pela coragem e camaradagem na árdua tarefa de divisão de quarto, André por me tolerar mesmo eu sendo tão ranheta as vezes. Finalmente, aos três pelas excelentes discussões científicas, pseudo científicas e até anticientíficas, companhia nas pizzas e também por manterem vivo o espírito caverna Bras. Caverna Brás que sempre tem espaço para mais um. (usei bastante deste espírito).

Aos amigos de vida acadêmica, Reginaldo, sempre disposto a me encorajar a encarar o bandeirão, portador de boas dicas profissionais e pela companhia experimental, Marcos, pelo teto seguro nos últimos momentos de preparação tese, por me apresentar e propagandear o Esporte Clube Bahia de forma apaixonada e engraçada (assim vai converter muito torcedor), Bárbara, pela companhia, amizade e dicas em terras estrangeiras, incentivos e puxões de orelha, Andréia, pela ajuda no francês, e por ser uma amiga e irmã no mal humor as vezes. Amigos estes que formaram uma excelente e descontraída equipe de trabalho.

Ao orientador Fellows, pelas “orientações” e “desorientações”. Por confiar este projeto a min bem como, por todo esforço e dedicação à realização deste trabalho. Que contribuiu em muito em minha formação profissional.

Je remercie et je suis infiniment reconnaissant au groupe de travail que j'ai eu la chance de travailler en France.

Dolores, que me accordée la confiance du développement de ce projet, que m'a guidé et me a pris beaucoup de choses, parfois très difficiles, mis avec un sourire qui faisait sembler facile. Je te remercie aussi, Dolores, par la manière passionnée et contagieuse de travailler avec la spectroscopie. C'était une époque de beaucoup de joies et de découvertes, merci beaucoup.

Séverine, d'être toujours disponible pour résoudre les doutes et les problèmes expérimentaux, de manière extrêmement efficace. la confiance dans mon travail. Bien sur, pour les procédures de synthèse à partir de précurseurs de chocolat.

Sthéphane Doin, toujours prêt à discuter et aider dans les experiments.

Je remercie le vrai amitié des amis Bérenger et Céline, que nous avez faites sentir comme chez nous. Céline, pour les délicieux repas et gâteaux. Bérenger, pour être plus que un amie, parfois même un frère. Très très patient, prêt aider e discuter des idées. Pour les cours sur la culture Française.

Christian Alcaraz, pour ouvrir à moi des opportunités de travaille das ton projet et pour les aides avec des procédures académiques.

Je remercie beaucoup la Mme. Valérie Blanchet pour avoir accepté être la rapporteuse française de la thèse, malgré la langue et toutes difficulté que cela impose. Vous avez été très gentille, merci beaucoup.

Je remercie tout les collègues Français, tout au début pour la patience avec mon français, pour tout l'amitié, pour tout l'aides, ..., enfin, merci beaucoup. Les filles, Marie Basire et Géraldine Carpentier par vos sympathie. Yvain Feraud pour sa bonne humeur.

Je remercie la Mme Catherine Le Bris pour toutes l'aides expérimentaux avec les

lasers. Sa disposition en aider e mettre les lasers en route. Et tous les techniciens que j'ai eu la chance de interagir.

Je remercie le M. Philippe Brechignac pour m'avoir reçu dans ton laboratoire.

Aos membros da banca, Profa. Maria Cristina Andreolli Lopes, Heloísa Maria Boechat-Robert, Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Roberto Meigikos dos Anjos, Séverine Boyé-Péronne, Carlos Eduardo Fellows e Dolores Gauyacq que aceitaram a tarefa de pensar sobre este trabalho. E agradeço novamente à Prof. Luiza por aceitar mais uma tarefa, a de realizar o relatório de tese.

À pós-graduação do instituto de física da UFF

À capes que financiou este trabalho doutorado bem como o estágio sanduíche. E também ao pessoal do administrativo do programa CAPES-COFECUB por sua eficiência em tratar os nossos problemas no exterior e também ela eficiência na condução deste projeto (CAPES-COFECUB) que ao meu ver muda completamente a vida dos alunos que por ele passam.

RESUMO

Apresentamos aqui, neste trabalho de tese, novos resultados sobre dois tópicos relacionados à astrofísica. Primeiro, a espectroscopia dos estados altamente excitados (estados de Rydberg) do cianoacetileno, HC₃N, (entre 76000 e 90000 cm⁻¹). Este novo estudo dos estados Rydberg do HC₃N por espectroscopia REMPI a (3+1) fótons completa o panorama destes estados de Rydberg, proposto por Connors e col. em 1974 [1], aportando correções e acréscimos a esta antiga análise feita sobre espectros de absorção. Nossos resultados apontam que as séries mais intensas são do tipo (n+1)s e nd para a faixa de energia estudada. Re-atribuímos a série R' de Connors à séries ndσ,π antes considerada como uma série np. Propomos atribuições para as novas séries, mais fracas, visíveis no espectro de absorção e no espectro REMPI, estados ndδ ¹Π . Através da semelhança entre as estruturas do super complexo 3d-4s entre as moléculas de acetileno e HC₃N discutimos uma possível localização de um dos elétrons π sobre a ligação C≡C, elétrons estes responsáveis pela estrutura dos estados Rydberg no HC₃N. São apresentados também os valores dos defeitos quânticos associados aos estados observados. No segundo, medidas de seção de choque de fotoionização absoluta, com resultados sobre: o radical metil (CH₃), o iodo atômico (I ²P_{3/2}) e o iodometano ou iodeto de metila (CH₃I). Para isto, realizou-se a combinação de experimentos baseados em radiação síncrotron e laser VUV com o uso de pirólise para quebra molecular. Este procedimento é apresentado, bem como os seus resultados: a seção de choque de fotoionização absoluta do radical metil CH₃ entre o seu limiar de ionização (9,839 eV) e 11,5 eV; as primeiras medidas óticas de seção de choque de fotoionização absoluta do iodometano ou iodeto de metila, [CH₃I a 118,2 nm ($\sigma_i^{CH_3I} = 48,2 \pm 7,9$) Mb] e finalmente a seção de choque de fotoionização do iodo atômico (I ²P_{3/2}), entre 10,4 e 11,8 eV, calibrada em escala absoluta pela primeira vez. As curvas do radical metil (CH₃) e do iodo atômico foram colocadas em escala absoluta através de valores obtidos por medidas laser a 118,2 nm, $\sigma_i^{CH_3} = 6,7^{+2,7}_{-1,7}$ e $\sigma_i^{I(^2P_{3/2})} = 74^{+33}_{-23}$ Mb, respectivamente.

ABSTRACT

We present in this thesis new results on two strands of work. The first, the spectroscopy of highly excited states (Rydberg states) of HC₃N (between 76000 and 90000 cm⁻¹). This new study of Rydberg states of the HC₃N spectroscopy REMPI, (3+1) photons, completes the overview of these Rydberg states, proposed by Connors et al [1], contributing with corrections and additions to this old analysis on absorption spectra. Our results indicate that the series most intense are of type (n +1)s and nd for the energy range studied. We assign the R' series as ndσ,π series, previously considered as a series np. We also assign new series, weaker, visible in the absorption spectrum and the REMPI spectrum, the ndδ ¹Π states. Through the similarity between the structures of the super complex 3d-4s between the molecules of acetylene and HC₃N we discuss a possible location for one of the π electrons on the C≡C bond, this electrons are responsible for the structure of Rydberg states in the molecule HC₃N. Values are also present for the quantum defects associated with the observed states. The second, measurements of absolute photoionization cross section, with results on: the methyl radical (CH₃), the atomic iodine (²P_{3/2}) and iodomethane or methyl iodide (CH₃I). To achieve this, the combination of experiments based on synchrotron radiation and VUV laser with the use of pyrolysis to the molecular break. This procedure is presented as well as respective results: the cross section of photoionization of absolute methyl radical CH₃ between its ionization threshold (9.839 eV) and 11.5 eV, the first optical measurements of cross-section of absolute photoionization of iodomethane or methyl iodide, [CH₃I to 118.2 nm (= 48.2 ± 7.9) Mb] and finally the cross section of photoionization of atomic iodine (I ²P_{3/2}) between 10.4 and 11.8 eV, calibrated in absolute scale for the first time. The curves of the methyl radical (CH₃) and atomic iodine were put on absolute scale, using values obtained by 118.2 nm laser measurements, $\sigma_i^{CH_3} = 6,7^{+2,7}_{-1,7}$ and $\sigma_i^{I(^2P_{3/2})} = 74^{+33}_{-23}$ Mb, respectively.

RESUMÉ ÉTENDU

Le sujet de cette thèse porte sur la caractérisation et l'analyse spectrale d'espèces hydrocarbures et de leurs composés nitrés en phase gazeuse, par spectroscopie laser et par utilisation du rayonnement synchrotron. Cette thèse est effectuée sous les auspices d'une collaboration CAPES-COFECUB (contrat 525/06). Cette collaboration m'a amené à passer 13 mois à l'Université Paris-Sud à Orsay, et les résultats présentés sont essentiellement ceux obtenus lors de ce séjour doctoral.

Le premier chapitre résume le contexte astrophysique et planétologique de cette étude : il est centré sur la photochimie des espèces hydrocarbures, de leurs radicaux et de leurs cations, dans les hautes atmosphères planétaires comme celle de Titan, le plus gros satellite de la planète Saturne. En effet, toute la photochimie de Titan vient principalement de la destruction des deux composés majoritaires de son atmosphère qui sont l'azote N_2 (98%) et le méthane CH_4 (1,6 %). Malgré la petite taille de ces deux molécules il reste encore beaucoup de mécanismes à élucider quant à leur dissociation. Celle-ci constitue le point de départ essentiel d'une chimie complexe en phase gazeuse qui aboutit à des espèces condensées (tholins) qui sont responsables du « brouillard orangé » enveloppant Titan. L'atmosphère très dense de Titan (pression en surface de 1,5 bar) et la présence majoritaire d'azote en font un laboratoire privilégié pour comprendre l'évolution ancienne de notre atmosphère terrestre. Cet intérêt est renforcé par les résultats de la récente mission Cassini-Huygens lancée en 2005 et l'une des finalités de ce travail de recherche est d'apporter des données de laboratoire fiables à la communauté des planétologues pour leurs modèles de profils verticaux et d'évolution de cette atmosphère. Ce chapitre résumé également les principaux objectifs scientifiques:

- Un objectif de spectroscopie fondamentale: l'étude spectrale des états électroniques très excités (états de Rydberg) de la molécule instable de

cyanoacétylène HC_3N , qui est présente dans l'atmosphère de Titan, et qui est précurseur d'un grand nombre de polymères cyanopolyynes (HC_{2n+1}N , $n>1$), eux-mêmes fortement présents dans l'atmosphère de Titan.

- Un objectif, à long terme planétologique, qui s'attache à apporter des données très précises concernant le processus primordial de photolyse du méthane par la raie Lyman- α solaire, dans l'atmosphère de Titan. La première étape de ce processus qui conduit à la formation de petits radicaux CH_n ($n<4$) peut être simulée en laboratoire et mesurée par spectrométrie de masse. Cette étape passe par la connaissance impérative des sections efficaces absolues de photoionisation de ces petits radicaux d'hydrocarbures qui sont à l'heure actuelle quasiment inconnues.

Le chapitre II est consacré à la spectroscopie REMPI (Resonantly-Enhanced Multi-Photon Ionisation) et REMPI-PES (Photo-Electron Spectroscopy) de la molécule HC_3N . Après une introduction générale sur la structure des états de Rydberg moléculaires, une présentation de la molécule de cyanoacétylène résume les connaissances bibliographiques sur cette molécule : sa géométrie, sa structure électronique et son exploration par spectroscopie à un photon allant du domaine micro-onde au domaine de l'UV du vide (VUV). Alors que son état fondamental a été très bien caractérisé par spectroscopie micro-onde et infrarouge, il n'existe qu'une information très fragmentaire sur la structure des états de valence et des états de Rydberg situés dans le domaine UV et VUV du spectre d'absorption. Afin de mieux comprendre les structures des états de Rydberg observés, un rappel sur les états du cation HC_3N^+ , vers lesquels ces états de Rydberg convergent, est présenté à partir de résultats de spectroscopie photoélectronique. Des études bibliographiques de la photochimie VUV de HC_3N avec sa dissociation en $\text{C}_2\text{H}+\text{CN}$ ou $\text{C}_3\text{N}+\text{H}$ sont également présentées dans le contexte de la photochimie de Titan.

Une autre partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des processus multiphotoniques moléculaires et à la présentation de la démarche expérimentale : la molécule HC_3N est instable à température ambiante car elle se polymérise rapidement. Il

faut donc en effectuer la synthèse chimique à basse température et réaliser des échantillons gazeux de cette molécule diluée dans de l'argon de façon à pouvoir étudier son spectre REMPI. Cette synthèse est décrite en détails dans ce chapitre.

Le chapitre se poursuit par la description du montage expérimental comprenant un spectromètre de photoélectrons par temps de vol de type « Bouteille magnétique » et un laser à colorant pulsé nanoseconde pompé par laser excimère à 308 nm. La procédure un peu délicate de calibration en énergie de photoélectron de la Bouteille Magnétique est détaillée dans la thèse et illustrée par quelques exemples montrant des spectres REMPI-PES. Les processus multiphotoniques mis en œuvre, ici à (3+1) photons, étant non linéaires, exigent un contrôle de l'intensité des lasers afin de pouvoir normaliser les spectres REMPI par le flux de photon. Des exemples sont également présentés pour cette procédure de normalisation.

La partie la plus importante de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus, qui sont totalement inédits, et à leur interprétation. Tout d'abord des spectres infrarouges ont été enregistrés par spectroscopie de Fourier à moyenne résolution afin de vérifier la pureté des échantillons de HC₃N synthétisés. Ces spectres montrent un accord remarquable avec les données du NIST et permettent de s'assurer que les spectres REMPI, observés pour la première fois, ne sont dus qu'à HC₃N, ou, à la rigueur, au gaz porteur (argon) dont les transitions sont bien connues par ailleurs. Les spectres REMPI obtenus sur une grande gamme spectrale entre 76000 et 90000 cm⁻¹ (plusieurs colorants laser ont été utilisés) sont présentés en comparaison avec le spectre d'absorption publié par d'autres auteurs. Comme pour la plupart des hydrocarbures insaturés (ex : acétylène C₂H₂ ou éthylène C₂H₄), ces spectres REMPI à trois photons sont à la fois très semblables et très différents des spectres d'absorption : alors que tous les états excités (valence, Rydberg) accessibles par les règles de sélection sont observés dans le spectre d'absorption quelle que soit leur stabilité, il n'en est pas de même pour les spectres REMPI à (3+1) photons. En effet, la compétition ionisation/dissociation ou ionisation/conversion interne existant dans l'étape suivant l'excitation à trois photons des états électroniques très excités (4^{ème} photon) peut conduire à la disparition de signaux REMPI, alors que le spectre correspondant d'absorption peut montrer des transitions

parfois très intenses mais très élargies par ces processus non-radiatifs.

Ceci m'a amené à reprendre l'analyse incomplète des spectres d'absorption et à corriger certaines attributions pour les transitions de Rydberg observées. Cette ré-analyse s'est appuyée sur les données bibliographiques concernant la molécule iso-électronique de diacétylène C_4H_2 (26 électrons) et la molécule d'acétylène C_2H_2 (14 électrons) précurseur des polyynes et aussi des cyanopolyynes pour ce qui est de la triple liaison $C \equiv C$. Elle corrige en partie certaines attributions électroniques complète l'analyse vibrationnelle par l'attribution de nouvelles bandes, fournissant ainsi des valeurs pour les fréquences de vibrations des états de Rydberg observés, en accord avec les données de spectroscopie photoélectronique sur le cation HC_3N^+ .

Les spectres REMPI présentent des structures de Rydberg fines et structurées. Ces structures sont également accompagnées de progressions vibrationnelles. L'analyse des spectres PES enregistrés simultanément avec les spectres REMPI, a permis d'attribuer sans ambiguïté les bandes « origine » et les bandes vibrationnelles des séries de Rydberg. Des défauts quantiques ont été obtenus pour ces états de Rydberg et sont conformes aux valeurs attendues pour les composantes électroniques des séries ns et nd prévues par le modèle de l'atome semi-uni (argon), décrit dans ce chapitre. Quelques raies multiphotoniques correspondant à des transitions à 4 photons dans le gaz porteur du mélange (Ar) ont également été observées dans la partie basse énergie du spectre REMPI et ont confirmé a posteriori la grande exactitude de la calibration spectrale des lasers réalisée à l'aide d'une cathode creuse Fe-Ne (à mieux que 0.7 cm^{-1}). Une particularité du spectre VUV ou du spectre REMPI à 3 photons de HC_3N est que des séries de Rydberg convergeant vers les premiers états électroniques du cation peuvent apparaître dans la même région spectrale à cause de faible écart énergétique entre les premiers états électroniques du cation HC_3N^+ . Ainsi, certaines attributions du spectre d'absorption et du spectre REMPI correspondent à l'excitation d'états de Rydberg de cœur électroniquement excité, brouillant parfois l'aspect régulier des progressions spectrales observées. Les spectres PES associés à ces transitions ont été précieux pour vérifier ces attributions. Comme dans l'acétylène, une nouvelle série de Rydberg, dont la transition est interdite à un seul photon, a pu être observée dans le spectre REMPI: il s'agit de la série

ndd $^1\Phi$ qui est très peu prédissociée et qui apparaît donc sous forme de structures fines dans le spectre REMPI. Une conclusion rassemblant les résultats principaux de cette analyse REMPI clôture ce chapitre.

Le chapitre III s'inscrit dans le projet à long terme de la mesure en laboratoire du rapport de branchement entre les différents fragments du méthane, en particulier CH_3 , par spectrométrie de masse. La première étape de ce projet consiste à déterminer les sections efficaces absolues de photoionisation de ces radicaux afin de réaliser des mesures quantitatives à partir des spectres de masse. Ce chapitre introduit de façon plus détaillée le contexte planétologique de la photolyse du méthane dans Titan, justifiant la démarche de mesure avec une grande précision des rapports de branchement des différents fragments radicalaires. Il présente, pour le radical CH_3 , des résultats très complémentaires obtenus auprès de deux sources de lumière : un rayonnement laser VUV spectralement pur et à longueur d'onde fixe disponible au laboratoire, et le faisceau VUV accordable de la ligne DESIRS du rayonnement synchrotron SOLEIL.

Dans l'objectif décrit ci-dessus, il est nécessaire de produire les radicaux en quantité contrôlée et suffisante de façon à les caractériser et à mesurer leur probabilité d'ionisation. Cette production a fait l'objet d'un développement expérimental décrit au début de ce chapitre, qui consiste en la mise au point d'une source de radicaux par pyrolyse. Le fonctionnement de cette source a été analysé en détails, en particulier en ce qui concerne l'évolution des réactions en fonction de la température. Cette étude a été menée au laboratoire sur un spectromètre d'ion par temps de vol 'ICARE' à l'aide d'un faisceau laser VUV à 118,2 nm obtenu par triplage de fréquence dans une cellule de gaz rare (Xénon) d'un faisceau à 355 nm issu d'un YAG pulsé nanoseconde. Une description détaillée du montage expérimental ICARE est décrite ensuite avec la chambre source et son jet moléculaire, la zone d'interaction jet-faisceau laser, le tube de temps de vol. Le système de formation et de séparation du faisceau VUV ainsi que le système de contrôle de son intensité par effet photoélectrique sur une plaque d'or sont également introduits. Un travail, particulièrement délicat et exigeant beaucoup de soins, a été entrepris sur la calibration de toute la chaîne de détection et est présenté dans ce chapitre. Des mélanges gazeux de concentrations contrôlées et de sections efficaces d'ionisation connues,

contenant du propène, ont été préparés et ont permis de construire une courbe de calibration en masse de cette chaîne de calibration. L'effet de température sur la densité d'espèces dans le jet moléculaire doit être pris en compte, ce qui a été fait en injectant des traces de NO dans la source de pyrolyse et en faisant varier la température de la source. Ce travail a abouti à la mesure de la section efficace absolue de photoionisation de CH_3 à 118,2 nm à partir de la pyrolyse du précurseur CH_3I . Cette valeur est accompagnée d'une évaluation très rigoureuse d'incertitude prenant en compte tous les paramètres expérimentaux ainsi que les incertitudes provenant de données de la littérature utilisées dans cette mesure. La connaissance de ces barres d'erreur est capitale pour juger la fiabilité de certains modèles planétologiques simulant l'évolution complexe de l'atmosphère de Titan.

Une source de pyrolyse identique a été implémentée sur le montage SAPHIRS équipé du spectromètre ions-électrons DELICIOUS et installé sur la ligne VUV DESIRS du rayonnement synchrotron SOLEIL. Après une brève description de ce dispositif, les résultats obtenus lors de deux campagnes d'expériences à SOLEIL sont présentés. Deux précurseurs ont été utilisés pour produire le radical CH_3 par pyrolyse, CH_3I et CH_3NO_2 . Des courbes très précises de probabilité d'ionisation du radical méthyle CH_3 et de l'iode atomique I ont été enregistrées sur une échelle relative, entre 9,1 et 11,6 eV. Ces courbes ont pu être calibrées en échelle absolue de section efficace de photoionisation grâce aux expériences menées en laboratoire à 10,49 eV (118,2 nm). La section efficace absolue de photoionisation de CH_3 a été confrontée à une mesure récente effectuée à l'ALS (USA) à moins bonne résolution que les données présentées dans ce travail. En ce qui concerne l'iode, il faut noter que sa section efficace absolue d'ionisation n'avait jamais été mesurée auparavant. Seuls avaient été publiés une courbe relative de photoionisation enregistrée dans les années 70 et un calcul théorique. Les données enregistrées à SOLEIL et calibrées au laboratoire par expérience laser ont permis de présenter la section efficace de photoionisation de l'iode sur une échelle absolue, ce qui est une information importante par exemple pour des expériences d'imagerie d'ions souvent testées sur des molécules iodées.

Une discussion sur l'impact des barres d'erreur des mesures sur l'utilisation de

ces résultats clôture ce chapitre.

Le dernier chapitre de conclusion générale résume les apports des différentes approches expérimentales mises en œuvre dans cette thèse pour caractériser des familles de molécules d'intérêt astrophysique, petits hydrocarbure et petits cyanopolynes. La complémentarité des deux sources de lumière utilisées (lasers et rayonnement synchrotron) a permis d'obtenir des mesures absolues de section efficace de photoionisation, mesures qui restent une gageure surtout dans le cas d'espèces instables comme les radicaux. La spectroscopie de masse largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques et industriels reste une technique extrêmement efficace pour quantifier les produits d'une réaction, lorsqu'elle est associée à une excitation optique bien contrôlée (rayonnement laser ou rayonnement synchrotron). Cette technique universelle pourrait être appliquée dans un proche avenir à des espèces plus complexes telles que les polymères.

Une annexe, ajoutée en fin de thèse, présente la publication relative aux mesures des spectres d'électrons de seuil dans la photoionisation de CH_3 et de ses isotopomères deutérés, réalisées sur la ligne de lumière DESIRS de SOLEIL en collaboration avec deux autres équipes. En effet, dans le cadre de ma thèse, j'ai été amené à participer à des mesures permettant de sonder finement la structure du cation CH_3^+ .

Le manuscrit est complété par une liste de références bibliographiques.

Sumário

| | |
|--|-----|
| Capítulo I Introdução Geral..... | 24 |
| Capítulo II Espectroscopia REMPI dos estados de Rydberg do HC ₃ N..... | 27 |
| II.1. Introdução..... | 27 |
| II.2. Estados moleculares de Rydberg | 30 |
| II.2.1 Aproximação núcleo iônico pontual: modelo hidrogenoide | 31 |
| II.2.2 Desvios na aproximação núcleo iônico pontual: o defeito quântico..... | 33 |
| II.2.3 Consideração final..... | 34 |
| II.3. Apresentação da molécula de cianoacetileno (HC ₃ N)..... | 34 |
| II.3.1 Geometria..... | 34 |
| II.3.2 Estrutura eletrônica..... | 35 |
| II.3.2.1 Orbital molecular do estado fundamental do HC ₃ N e de seu cátion (HC ₃ N ⁺)..... | 35 |
| II.3.2.2 Representação dos estados de Rydberg do HC ₃ N..... | 38 |
| II.3.3 Espectroscopia do HC ₃ N..... | 39 |
| II.3.3.1 Vibrações moleculares..... | 39 |
| II.3.3.2 Domínio ultravioleta – excitação de valência..... | 41 |
| II.3.3.2.1 Representação dos primeiros estados de valência | 41 |
| II.3.3.3 Domínio ultravioleta de vácuo - Séries de Rydberg | 43 |
| II.3.3.3.1 Observando o cation HC ₃ N ⁺ no domínio ultravioleta..... | 43 |
| II.3.3.3.2 Alguns comentários sobre a estrutura rotacional dos estados de Rydberg..... | 45 |
| II.3.3.4 Fotoquímica do HC ₃ N..... | 47 |
| II.4. Processos multi-fotônicos em moléculas..... | 47 |
| II.5. Aspectos experimentais..... | 51 |
| II.5.1 Síntese do HC ₃ N..... | 53 |
| II.5.1.1 É realmente HC ₃ N ! | 57 |
| II.5.2 Promovendo a excitação molecular - Lasers..... | 58 |
| II.5.2.1 Laser de Excitação - Excímero..... | 59 |
| II.5.2.2 Laser à impulsão - laser de corante..... | 59 |
| II.5.3 Espectrômetro de fotoelétrons: Garrafa magnética..... | 61 |
| II.5.3.1 Introdução..... | 61 |
| II.5.3.2 Descrição e princípio de funcionamento da garrafa magnética..... | 61 |
| II.5.4 Espectros REMPI: seus tratamentos e suas calibrações..... | 66 |
| II.5.4.1 Espectros de ionização REMPI..... | 66 |
| II.5.4.2 Espectros de tempo de voo..... | 69 |
| II.5.4.2.1 Exemplo de um espectro de tempo de voo e sua calibração..... | 71 |
| II.5.4.3 Estudo da intensidade do laser e do número de fótons | 77 |
| II.5.4.4 Calibração do laser de corante..... | 78 |
| II.5.4.5 Correção ar-vácuo..... | 79 |
| II.6. Resultados e Discussões..... | 80 |
| II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton..... | 80 |
| II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons..... | 90 |
| II.7. Conclusões..... | 100 |
| Capítulo III Medida das seções de choque absoluta do radical metil (CH ₃) e do iodo (I) produzidos a partir de pirólise..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| III.1. Introdução..... | 103 |
| III.2. Princípio da medida de seção de choque absoluta de radicais produzidos por pirólise..... | 106 |
| III.3. Dispositivos experimentais..... | 106 |
| III.3.1 Pirólise, fonte de radicais e feixe molecular..... | 106 |
| III.3.2 Medidas de fotoionização laser VUV | 109 |
| III.3.2.1 ICARE, arranjo experimental de medida de tempo de voo..... | 109 |
| III.3.2.2 Medida do fator de resposta de massa do sistema de detecção..... | 113 |
| III.3.2.3 Medida do coeficiente de expansão do gás em função da temperatura..... | 117 |
| III.3.2.4 Medidas de fotoionização utilizando luz síncrotron: SOLEIL..... | 119 |
| III.4. Resultados e discussão..... | 122 |
| III.4.1 Processo de pirólise do CH ₃ I observado | 122 |
| III.4.2 Determinação da seção de choque absoluta de fotoionização do CH ₃ I a 118,2 nm... | 128 |
| III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH ₃ a 118,2 nm..... | 129 |
| III.4.4 Determinação da seção de choque absoluta do átomo de iodo a 118,2 nm..... | 133 |
| III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH ₃ e do Iodo medidos com radiação síncrotron..... | 134 |
| III.5. Conclusão..... | 142 |
| Capítulo IV Conclusão Geral..... | 144 |
| Capítulo V Anexos..... | 148 |
| V.1. Artigos publicados como referência deste trabalho..... | 148 |
| Capítulo VI Bibliografia..... | 172 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação da orbita dos estados de Rydberg do Hidrogênio (esquerda) e da molécula de HC3N (direita). Note que para o HC3N o elétron gira em torno do seu núcleo iônico do HC3N+. | 30 |
| Figura 2: Trajetória de um elétron em torno de uma carga pontual, para um potencial da forma $1/r$ | 32 |
| Figura 3: Geometria de equilíbrio e distâncias interatômicas em Å do HC3N no seu estado fundamental. | 35 |
| Figura 4: Diagrama de correlação para os orbitais moleculares de nitrogênio, cianeto de hidrogênio, acetileno, diacetileno, ciano acetileno, cianogênio e dicianoacetileno deduzidos de seus espectros de fotoelétrons [17]. | 37 |
| Figura 5: Espectro infravermelho HC3N (LISA) | 40 |
| Figura 6: Os quatro primeiros potenciais de ionização do HC3N, [17]. | 44 |
| Figura 7: a) Esquema do princípio da ionização multi-fotônica ressonante. Processo IMFR(3+1) (3 fótons ressonantes, 1 fóton para ionizar); b) logaritmo da probabilidade de absorção multi-fotônica à N fótons em função do logaritmo da intensidade do laser. | 49 |
| Figura 8: Foto do arranjo experimental, lasers de corante, lâmpada de catodo oco e espectrômetro de fotoelétrons (garrafa magnética). | 52 |
| Figura 9: Fotos da montagem de síntese sob variadas configurações, segundo as diferentes etapas da síntese do HC3N. | 54 |
| Figura 10: Espectro de absorção do HC3N comparado com um espectro da base de dados NIST [51]. | 58 |
| Figura 11: Formas das linhas que representam o campo magnético em direção região de campo fraco. | 63 |
| Figura 12: Esquema da região de interação e da região de campo fraco, apresentado sua simetria na direção z representada. Note que as regiões hachuradas à esquerda são os polos dos eletroímã. | 64 |
| Figura 13: Foto da região de ionização, eletrodos e parte do eletroímã. | 65 |
| Figura 14: Esquema de transição e a sua notação, aplicada à molécula de HC3N. Note que E_{kmax} é a máxima energia cinética que é possível fornecer a um elétron através dos múltiplos fótons menos o potencial de ionização,. | 68 |
| Figura 15: Aspecto de um espectro de tempo de voo de foto- elétrons, obtido após uma média de 200 pulsos de laser sobre o estado, a 367,20 nm (81697,96 cm^{-1} a 3 fótons). | 69 |
| Figura 16: Espectros de tempo de voo adquiridos a diferentes potenciais da grade. | 72 |
| Figura 17: Esquema de uma excitação REMPI (3+1). | 73 |
| Figura 18: Ajuste do tempo de voo em função do potencial aplicado a grade segundo a relação 11. | 74 |
| Figura 19: À esquerda, espectro de tempo de voo dos fotoelétrons do HC3N convertido em energia cinética do fotoelétron e à direita, o mesmo espectro de tempo de voo convertido em espectro de energia do cátion HC3N para o estado. | 75 |
| Figura 20: Esquema (fora de escala) dos níveis energéticos dos primeiros estados iônicos (PI X até C) do cátion HC3N+. | 76 |
| Figura 21: Estude de intensidade do pulso laser para obter a ordem da transição. A esquerda medida feita através de um fotodiodo rápido e a direita feita por um medidor de potencia.' | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 22: Espectros de absorção para as moléculas de diacetileno, C ₄ H ₂ , cianoacetileno HC ₃ N e cianogênio C ₂ N ₂ | 82 |
| Figura 23: Região dos estados de Rydberg para a molécula de acetileno, C ₂ H ₂ , e do HC ₃ N. . . | 83 |
| Figura 24: Espectro de absorção do HC ₃ N. | 86 |
| Figura 25: Diagrama esquemático da figura de átomo semi-unido para o HC ₃ N utilizando o Argônio. | 88 |
| Figura 26: Espectro REMPI a (3+1) fótons do HC ₃ N, normalizado pela intensidade ao cubo. Cada cor corresponde a um corante utilizado. A curva mais fraca (cor cinza) é a espectro de absorção obtido por Ferradaz [31]. | 91 |
| Figura 27: Ampliação da região de alta energia e sua atribuição. | 95 |
| Figura 28: Ampliação do espectro REMPI na região de baixa energia, 76000 - 82000 cm ⁻¹ | 96 |
| Figura 29: Espectros de fotoelétrons REMPI-PES organizados em linhas segundo os estados 4ss, 5ss, 3dd, respectivamente. | 98 |
| Figura 30: Espectro de fotoelétrons em energia cinética dos fotoelétrons e o diagrama de energia dos estados catiônicos do HC ₃ N. | 100 |
| Figura 31: Pirólise, fonte de radicais (acima), instalada na câmara de expansão em frente à entrada da câmara de ionização (Skimmer) (meio). Abaixo, um esquema da configuração experimental do experimento ICARE. | 108 |
| Figura 32: ICARE, a esquerda uma visão geral e a direita em detalhe a célula de Xe (triplicação), câmaras do prisma MgF ₂ , de expansão, de ionização/extração e parte do TOF. | 110 |
| Figura 33: Espectro de massa obtido a 118,2 nm a partir da pirólise do precursor CH ₃ I: (a) T ₁ = 1140°C; (a) T ₂ = 1330°C; (c) Espectro de diferença correspondente | 113 |
| Figura 34: Fator de resposta de massa do arranjo experimental com respeito ao propeno para o amoníaco, óxido nítrico, acetona cicloexano e bromoetano (pontos em preto). Os pontos em azuis representam as extrapolações para o radical metil e o iodometano. | 116 |
| Figura 35: Expansão do feixe molecular em função da temperatura para a molécula de NO, através da observação do íon NO ⁺ | 118 |
| Figura 36: Linha de luz DESIRS do Soleil França. Em destaque as diferentes câmaras, expansão/fonte (azul) e ionização/TOF (amarelo). É representado também os trajetos luz síncrotron e feixe molecular. | 120 |
| Figura 37: Esquema da disposição da pirólise em relação ao detector DELICIOUS II e a luz síncrotron. | 121 |
| Figura 38: Sinal dos produtos da pirólise em função da temperatura: a) perda de sinal do precursor CH ₃ I em porcentagem, b) a e) aumento percentual dos vários produtos de pirólise em função da temperatura observados neste trabalho. | 125 |
| Figura 39: Correlação entre vários sinais de produtos em escala logarítmica: (a); (b); (c) | 127 |
| Figura 40: Histograma de resultados dos cálculos de seção de choque de fotoionização para CH ₃ (a) e I (b) a 118,2 nm (barras vermelhas) e o melhor ajuste Gaussiano (curva em preto). | 132 |
| Figura 41: Rendimento relativo de fotoionização do CH ₃ a partir da pirólise de dois precursores CH ₃ I (quadrados azuis) e CH ₃ NO ₂ (pontos pretos). No quadro em destaque a simulação de limiar (curva em vermelho) e a indicação do potencial de ionização PI. | 135 |
| Figura 42: Seção de choque de fotoionização absoluta do CH ₃ , medida neste trabalho a partir do precursor CH ₃ NO ₂ (curva em preto), juntamente com os resultados de Taatjes e colaboradores [87] (resultados em verde). O triângulo vermelho aponta o ponto usado para calibração do espectro de rendimento em escala absoluta com a sua barra de erro. | 138 |
| Figura 43: Seção de choque do átomo de iodo 2P _{3/2} em função da energia dos fótons por: (a) J. Berkowitz e colaboradores [90] calibrado pelo valor medido neste trabalho a 118,2 nm, (b) resultados deste trabalho obtidos com radiação síncrotron a partir da pirólise do CH ₃ I, (c) Cálculos | |

teóricos de [124] 141

Índice de tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Grandezas características das trajetórias de um elétron de Rydberg no modelo hidrogenoide e de um estado de Rydberg do HC ₃ N. | 32 |
| Tabela 2: Configuração eletrônica do estado fundamental e do cátion HC ₃ N ⁺ | 37 |
| Tabela 3: Modos fundamentais do H-C≡C-C≡N (HC ₃ N); †incerteza de ±40 cm ⁻¹ | 41 |
| Tabela 4: Configuração eletrônica do estado fundamental e dos estados excitados inferiores, sendo o orbital antiligante. | 42 |
| Tabela 5: Regras de seleção para transições multi-fotônicas para átomos e moléculas | 51 |
| Tabela 6: Corantes, suas concentrações e faixa de emissão laser. | 60 |
| Tabela 7: Atribuição do espectro de absorção do HC ₃ N realizada neste trabalho, comparada com a realizada por Connors [1] utilizando-se do espectro de Ferradaz [31]. | 85 |
| Tabela 8: Atribuição do espectro REMPI a 3 fótons do HC ₃ N e seus defeitos quânticos comparados aos do acetileno [65] (última coluna). | 93 |
| Tabela 9: Raias do argônio a quatro fótons observados no espectro REMPI segundo Lennart Minnhagen [67]. | 96 |
| Tabela 10: Seções de choque de ionização absolutas para: NH ₃ [94] e [95]; NO [94], [96] e [97]; CH ₃ (CO)CH ₃ [88]; C ₆ H ₁₂ [88] para ; C ₂ H ₅ Br [74]; C ₃ H ₆ [73]. | 115 |
| Tabela 11: Pontos experimentais, em escala absoluta, para a seção de choque de fotoionização absoluta do CH ₃ , a partir do precursor CH ₃ NO ₂ | 139 |

Capítulo I Introdução Geral

Este trabalho de tese apresenta-se como resultado de um doutoramento em co-tutela entre a Universidade Federal Fluminense (Niterói, RJ Brasil) e a Université de PARIS-Sud 11 (Orsay, França) sob a orientação conjunta do Professor Carlos Eduardo Fellows em Niterói e Dolores Gauyacq em Orsay. Este trabalho aborda a caracterização e análise espectral de espécies do tipo hidrocarbonetos e seus compostos nítricos através de técnicas a laser e de radiação síncrotron. Esta tese foi realizada sob o financiamento da CAPES e de uma colaboração CAPES-COFECUB (contrato 525/06).

Os experimentos foram realizados no laboratório de luz Síncrotron SOLEIL (Sant Aubin - Saclay) e no Laboratoire de Photophysique Moléculaire na Université¹ de PARIS-Sud 11 (Orsay, França) e tinham como objetivo implementar técnicas e processos de análise em fase gasosa. Estes experimentos foram realizados com dois objetivos científicos principais:

- um objetivo espectroscópico fundamental: espectroscopia dos estados eletrônicos altamente excitados da molécula de cianoacetileno (HC_3N), encontrado por exemplo na atmosfera de Titã, maior satélite de Saturno e que é um precursor de um grande número de polímeros no meio interestelar.

- um objetivo astrofísico de contribuir para uma melhor compreensão do processo de fotólise de metano pela radiação solar Lyman α (121,6 nm) incidente na atmosfera de Titã.

No quadro do primeiro objetivo, será apresentado os resultados de um trabalho inédito de exploração dos estados de Rydberg da molécula HC_3N por meio de ionização multi-fotônica ressonante (IMFR) ou ionização multi-fotônica ressonante intensificada (REMPI, Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization – acrônimo que utilizarei daqui por diante). O regime de trabalho foi de três fótons de excitação mais (+) um fóton de

¹ Renomeado ISMO - Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay .

ionização (3+1). Estes resultados foram registrados sob forma de espectros de fotoelétrons REMPI e REMPI-PES (Photoelectron Spectroscopy ou espectroscopia de fotoelétrons). Esta molécula (HC_3N) é de interesse planetológico, pois foi observada na atmosfera de Titã e é proposta também como um dos componentes da atmosfera pré-biótica terrestre. Além disso, o HC_3N é um precursor polimérico das cianopoliinas (HC_{2n+1}N , $n > 1$) tanto em Titã [2] quanto no meio interestelar [1], as maiores cadeias carbonadas encontradas até hoje no meio interestelar. Cabe salientar que as cadeias de cianopoliinas estão entre as mais longas (por conseguinte, com maior número de átomos) já detectadas até hoje no meio interestelar [3].

A molécula HC_3N é instável, sendo necessária a sua síntese química, a medida que se desenrolaram as observações, a qual será descrita neste trabalho. Os espectros REMPI foram obtidos ao longo de uma vasta gama espectral (utilizando-se para tal vários corantes laser) e apresentam estruturas de Rydberg mais finas e bastante diferentes dos espectros de absorção à baixa resolução obtidos por outras equipes com a ajuda de radiação síncrotron. A análise detalhada desses espectros REMPI assim como dos espectros de fotoelétrons sugerem novas séries bem como correções a algumas já atribuídas.

No âmbito do segundo objetivo, que é a medida experimental das frações parciais de rendimento de diferentes fragmentos do metano (radical Metil (CH_3) e o radical CH_2) por espectrometria de massa, tem-se que cumprir um primeiro passo: o conhecimento das seções de choque de fotoionização absolutas destes radicais. Neste sentido, este trabalho de tese apresenta os resultados de experimentos com radiação laser e com radiação síncrotron para o radical CH_3 e o átomo de iodo que foram produzidos em estado gasoso por pirólise do precursor iodometano (CH_3I). Um outro precursor utilizado foi o nitrometano (CH_3NO_2) mas este por sua vez só foi utilizado para produção do radical CH_3 . Foram realizadas algumas missões experimentos na linha de luz DESIRS (5 - 30 eV) do síncrotron SOLEIL, utilizando o espectrômetro DELICIOUS. Estes experimentos forneceram curvas muito precisas de probabilidade de ionização destas espécies, que foram calibradas em termos absolutos de seção de choque através de experimentos realizados no laboratório de Orsay, utilizando feixe de laser VUV de 118 nm. Este trabalho,

particularmente delicado e exigente em cuidados de calibração de toda a cadeia de detecção, foi concluído com êxito para o radical CH_3 , durante o período de cotutela com o grupo francês. Tais resultados já foram publicados no Journal of Physical Chemistry A (artigo anexado ao final do Capítulo III)

Finalmente, o conteúdo deste trabalho foi distribuído conforme a seguir: o capítulo de introdução, o capítulo II tratará dos estados de Rydberg da molécula HC_3N , capítulo III, apresenta os resultados dos experimentos realizados sobre seções de choque de fotoionização do radical CH_3 e do átomo de iodo; o capítulo IV traz as conclusões e é seguido pelo capítulo V de anexos, enquanto que o capítulo VI expõe as referências bibliográficas.

Capítulo II Espectroscopia REMPI dos estados de Rydberg do HC₃N

II.1. Introdução

A Radiação UV foi a principal fonte de energia na Terra primitiva e ainda é muito importante hoje em dia, bem como em muitos outros sistemas interestelares, o que já torna importante estudos nesta faixa de energia. Por outro lado, um grande número de moléculas carecem de informações UV e VUV. Dentre estas moléculas, nos fixamos neste trabalho sobre uma que até pouco tempo atrás estava um pouco esquecida, mas que reviveu um aumento significativo de interesse recentemente, devido a sua observação em outros pontos do universo que a Terra, o HC₃N, [3], [4], [5].

Desta forma, procurando gerar novos conhecimentos sobre a interação da radiação VUV com a molécula de HC₃N, utilizando uma abordagem experimental diferente de todas até então empregadas, iniciou-se este trabalho visando o estudo dos estados altamente excitados do HC₃N, ou seja, estados de Rydberg. Tal estudo apesar de não mostrar-se promissor de início gerou, após acertos técnicos, resultados que apresentaram-se como os primeiros obtidos sobre esta molécula utilizando esta ferramental/técnica REMPI.

Observações (na faixa de radiofrequências) apresentam a possibilidade de se encontrar moléculas em estados de Rydberg extremamente elevados no meio interestelar [6]. Estes estados de Rydberg tem entre suas várias propriedades a grande extensão orbital e a meia vida longa, que é utilizada para explicar características espectroscópicas de moléculas no espaço, como as bandas espectroscópicas difusas, oriundas de observações interestelares. Bandas estas presentes nos espectros de absorção de objetos astronômicos em nossa galáxia. Elas seriam causadas pela absorção da luz pelo meio interestelar na região de energia dos estados de Rydberg [7].

II.1. Introdução

Como dito anteriormente, estes estudos podem ajudar a aumentar o nosso conhecimento sobre as condições prevalecentes no ambiente da Terra primitiva, que ainda muito limitado, devido à falta de dados geológicos por exemplo. Neste sentido, linhas de estudos se apoiam no fato de que felizmente existem alguns objetos planetários no sistema solar que apresentam similaridades com o nosso planeta, inclusive durante sua história primordial. Titã é um desses.

Observações espectroscópicas na faixa de energia do infravermelho e do ultravioleta que identificaram a presença de HC_3N e outros motivos como constituição atmosférica, colocam Titã em posição de candidato à versão primordial do nosso planeta [8]. O interesse sobre Titã e a sua candidatura à modelo primordial são oriundos do fato de ser o único corpo do sistema solar, além da Terra, a possuir uma atmosfera densa composta majoritariamente de nitrogênio molecular (98%). Atmosfera esta que é composta também, entre outras moléculas, de uma notável fração de metano (1,6%) o que torna a atmosfera de Titã extremamente propícia às sínteses orgânicas. Estas sínteses orgânicas (impulsionadas pela incidência de radiação solar ultravioleta de altas energias e raios-X, descargas elétricas, partículas de altas energias) são responsáveis pela espessa camada de aerossóis orgânicos (névoas laranjas), que encobrem a superfície do satélite. No contexto de reações químicas em Titã o HC_3N é tido como um dos principais intermediários entre a fase gasosa e as névoas laranjas (aerossóis) [9]. Ele (HC_3N) suscita interesse também de exobiologistas, pois em solução aquosa, é um precursor da síntese de bases de ácidos nucleicos [9].

O HC_3N é tido por alguns como uma das moléculas chave na síntese pré-biótica da terra, sugerido no estudo de R A Sanchez e colaboradores [10] que apresentam o HC_3N como o maior produto contendo nitrogênio que resulta da ação de uma descarga elétrica em uma mistura de metano e nitrogênio. Além disto, observaram que o mesmo reage com substâncias inorgânicas simples, em solução aquosa, gerando como produto a citosina entre outros, [10], [11]. Tal tema, HC_3N como molécula chave na síntese pré-biótica da terra, é no entanto, um tema controverso que produz opiniões contrárias que afirmam não ter existido condições para a manutenção da produção de citosina, de maneira importante em tempos primordiais, através das reações acima citadas [12].

Em outra direção de pensamento, o HC₃N é bastante útil no estudo de densas nuvens interestelares por algumas razões. A primeira, é que por ser uma molécula linear com uma configuração eletrônica de camada fechada, torna o espectro mais simples para grandes valores de momento angular, pois a energia rotacional é determinada por $E_J \propto J(J+1)$. Segundo, por ser relativamente mais massiva em comparação a outras moléculas presentes no meio interestelar, a sua constante rotacional ($B_0 = 0,1496 \text{ cm}^{-1}$ [13]) é pequena em relação às outras moléculas. Isto torna o seu espectro bastante denso em transições em relação ao de moléculas mais leves, ou seja, HC₃N aportará até dez vezes mais transições que a molécula de HCN dentro da mesma faixa espectral, na mesma temperatura, etc [14]. Estas transições a mais se traduzem em informação adicional sobre o ambiente no qual o HC₃N é encontrado, tornando-o uma excelente sonda do ambiente interestelar onde se encontra inserido.

Apesar da molécula de HC₃N ser uma molécula que já foi bastante estudada [1], [4], [15], [16], [17], [18], (outras referências distribuídas nas seções seguintes) ela na verdade guarda ainda muitas informações interessantes e importantes, que podem ser bastante úteis em diversas áreas de conhecimento, como por exemplo na modelização de atmosferas. Em destaque a simulação da sua interação com radiação ultravioletas de vácuo (VUV) intensa, gerando resultados que podem dar suporte a modelos de interação no meio interestelar.

Este capítulo foi dividido em seções de forma a inicialmente apresentar ao leitor um conjunto de informações básicas a respeito do estados de Rydberg. Assim, apresentando de inicio uma discussão dos pontos mais relevantes sobre os estados de Rydberg para este trabalho. Em seguida apresentamos as características físico-químicas e espectroscópicas que nos são relevantes na molécula de HC₃N, ou seja, uma breve discussão bibliográfica. Mais a frente, será a apresentado os aspectos teóricos relacionados a processos multi-fotônicos, seguido de uma apresentação da parte experimental executada e utilizada neste trabalho e procedimentos de tratamento. Logo após apresento os resultados obtidos continuado pela discussão dos resultados a cerca

do estudo REMPI à 3 fótons. Finalmente uma conclusão.

II.2. Estados moleculares de Rydberg

Os estados de Rydberg são estados eletrônicos atômicos e moleculares altamente excitados, nos quais o elétron mais externo, denominado de elétron de Rydberg, encontra-se numa órbita molecular de grande extensão espacial (raio orbital). Moléculas que se encontram nesta configuração possuem propriedades particulares como longos tempos de vida [19], e suas orbitas possuem uma extensão espacial bem maior do que os orbitais moleculares de valência[20], entre outras características. Este grande raio orbital possibilita a consideração de que os elétrons de Rydberg sofrem uma atração coulombiana efetuada pelo núcleo iônico² (neste trabalho, HC_3N^+ , Figura 1). De outro modo, o elétron de Rydberg observará um campo elétrico produzido pelo núcleo iônico semelhante àquele que seria experimentado por um elétron de Rydberg num átomo de hidrogênio altamente excitado. Logo, em primeira aproximação as funções de onda de Rydberg são bastante parecidas às hidrogenoides para valores elevados de n .

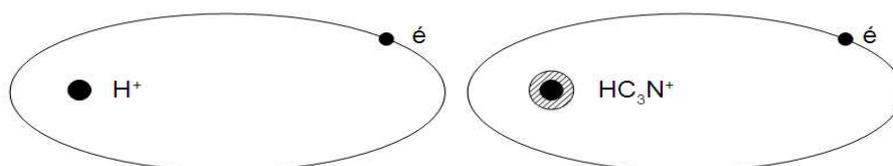


Figura 1: Representação da órbita dos estados de Rydberg do Hidrogênio (esquerda) e da molécula de HC_3N (direita). Note que para o HC_3N o elétron gira em torno do seu núcleo iônico do HC_3N^+ .

O modelo geral utilizado para descrever a estrutura eletrônica dos estados de Rydberg é o que reduz um problema de N corpos (constituintes da molécula) a um problema de dois corpos: núcleo iônico e um elétron (elétron de Rydberg), Figura 1. Neste

² Denota-se núcleo iônico como sendo os núcleos atômicos e os demais elétrons menos o elétron de Rydberg.

II.2. Estados moleculares de Rydberg

modelo, representamos o núcleo iônico por uma carga pontual (segundo o modelo hidrogenoide), o que nos permite fazer considerações adequadas para a obtenção da ordem de grandeza para as propriedades de interesse, como estado eletrônico, dos estados de Rydberg. Para este modelo as soluções do problema eletrônico são os estados estacionários de uma partícula num potencial central $1/r$ (r sendo a distância elétron ao núcleo iônico), ou potencial colombiano, cujos valores são dados por:

$$T_n = T_\infty - \frac{Z^2 R_y}{n^2} \quad (1)$$

onde T_∞ é a energia de ionização, Z a carga do núcleo iônico, R_y a constante de Rydberg ($R_y = 1,09736 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para o HC_3N , de acordo com a formula geral do rodapé³) e n o numero quântico principal.

Cabe salientar aqui que os orbitais de Rydberg devido a suas enormes órbitas (bastante afastadas do núcleo iônico), não participam da ligação química molecular (são orbitais não ligantes). Como os orbitais são não ligantes as curvas de potencial dos estados de Rydberg tendem a ser paralelas à curva de potencial do estado iônico para o qual eles convergem, com uma diferença de energia dada pela fórmula de Rydberg. Tornam-se mais e mais paralelas quanto maior for o valor de n , o que induz a dizer que os estados de Rydberg são os precursores da ionização, pois eles imitam fortemente as propriedades (estabilidade, frequência de vibração, frequência de rotação, etc) do estado iônico para o qual eles convergem.

II.2.1 Aproximação núcleo iônico pontual: modelo hidrogenoide

Numa descrição clássica do movimento, considera-se trajetórias em torno de uma carga pontual. Desta forma, este movimento se faz sobre uma trajetória elíptica, onde um

3 $R_y = 109737,31 / [1 + (m_e / (M_{\text{HC}_3\text{N}}))]$, com m_e (massa do elétron) de 5,485979 g/mol e $M_{\text{HC}_3\text{N}}$ de 51 g/mol.
[21]

II.2.1 Aproximação núcleo iônico pontual: modelo hidrogenoide

dos focos é o núcleo iônico. Esta trajetória é definida pelo seu eixo maior ($2a$), pelo seu eixo menor ($2b$) e a sua distância mínima de aproximação x (Figura 2).

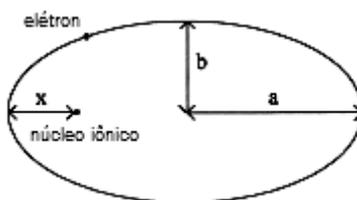


Figura 2: Trajetória de um elétron em torno de uma carga pontual, para um potencial da forma $1/r$

os números quânticos n e ℓ estão ligados aos parâmetros da trajetória por:

$$\begin{aligned} a &= n^2 a_0 \\ b &= n \left(1 + \frac{\ell}{2} \right) a_0 \\ x &= \left(1 + \frac{\ell}{2} \right)^2 a_0 \end{aligned} \tag{2}$$

onde a_0 é o raio de Bohr ($0,53 \text{ \AA}$).

A título de ilustração, a Tabela 1 apresenta o tamanho de um átomo de hidrogênio no seu estado fundamental (1s) e da molécula da HC_3N num estado típico para este trabalho.

| | $n=1, \ell = 0$ (1s) | $n=4, \ell = 0$ (4s) | $n=20, \ell = 1$ (20p) |
|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | Hidrogênio | HC_3N | HC_3N |
| a (\AA) | 0,53 | 8,48 | 212 |
| b (\AA) | 0,53 | 2,12 | 16,8 |
| x (\AA) | 0,53 | 0,53 | 0,6 |

Tabela 1: Grandezas características das trajetórias de um elétron de Rydberg no modelo hidrogenoide e de um estado de Rydberg do HC_3N .

II.2.2 Desvios na aproximação núcleo iônico pontual: o defeito quântico.

O defeito quântico (aqui simbolizado por $\delta_{l,\lambda}$) é uma correção na energia dos estados definidos na relação (1) que dá conta por sua vez aos efeitos de penetração do elétron de Rydberg no núcleo iônico (interações não Coulombianas), e a interação elétron núcleo iônico a grandes distâncias:

$$T_{n,l,\lambda} = T_{\infty} - \frac{Z^2 R_y}{(n - \delta_{l,\lambda})^2} = T_{\infty} - \frac{Z^2 R_y}{n^2} \quad (3)$$

Ao passar próximo do núcleo, o elétron de Rydberg interage com este e com os demais elétrons do caroço. O seu valor (defeito quântico) depende de ℓ , o momento angular do elétron de Rydberg e de sua projeção, λ , sobre o eixo do campo molecular. Por outro lado, ele depende muito pouco da energia do elétron, ou seja de n [22].

Denomina-se orbitais de Rydberg penetrantes aqueles nos quais a distância média de aproximação é menor que o raio médio da nuvem eletrônica do íon (valores de defeitos quânticos importantes). Por outro lado, denomina-se orbitais não penetrantes como aqueles nos quais a distância média de aproximação é maior que o “raio do íon” (valores de defeitos quânticos pequenos), o que induz uma aproximação ao modelo clássico, correspondendo melhor ao modelo hidrogenoide.

A dependência em ℓ da energia $T_{n,l,\lambda}$ traduz essencialmente o efeito de blindagem a efeitos de polarização da nuvem eletrônica do núcleo iônico (como nos átomos). De outra maneira, quanto maior for o momento angular menor será o efeito de variações eletrônicas do núcleo iônico sobre o elétron de Rydberg.

Tem-se que para pequenos valores de n , a dependência em λ da energia $T_{n,l,\lambda}$ se manifesta como um levantamento da degenerescência, devido à não simetria do campo molecular. Ordenando todos estes efeitos, tem-se que o efeito da intensidade da interação coulombiana (n) é muito maior que os efeitos de blindagem e de polarização isotrópica (ℓ) que por sua vez são muito mais importantes que os efeitos induzidos pela anisotropia do campo (λ)

Designa-se como “complexo de Rydberg” o conjunto de estados formados a partir de um orbital (n, ℓ) para todos os valores de λ ($0 \leq \lambda \leq \ell$). Assim, os níveis de energia irão se separar em diferentes $n\ell$ acrescidos de um pequeno levantamento de degenerescência em λ , de onde surge a notação de complexo de Rydberg. Como exemplo, o complexo de Rydberg $3p$ é formado de componentes $3p\sigma$ e $3p\pi$. Já para o termo “super-complexo de Rydberg” entende-se um grupo de complexos, cujas energias eletrônicas são sempre muito próximas. Enfim, o conjunto de estados eletrônicos, cuja energia é dada por (3) e que converge para o mesmo limite de ionização T_∞ , constitui uma série de Rydberg [21].

II.2.3 Consideração final

O fato de podermos realizar analogias simples com o modelo hidrogenoide para descrever os estados de Rydberg apresenta a vantagem de se poder caracterizá-los por um número restrito de parâmetros como defeito quântico e nível energético do núcleo iônico, por exemplo.

II.3. Apresentação da molécula de cianoacetileno (HC_3N)

II.3.1 Geometria

A molécula de HC_3N (CAS: 1070-71-9) tem geometria linear no estado fundamental, e suas distâncias interatômicas de equilíbrio são bem conhecidas a partir de estudos de espectroscopia de micro-ondas e de infravermelho, concordantes entre si, realizados por Westenberg [23] e Massakatsu [24], (na Figura 3). Assim, formalmente a molécula forma uma cadeia com ligações simples e triplas alternadas. Este arranjo linear das ligações p (orbitais π) conduz a uma deslocalização eletrônica (ou conjugação) [25], que é a distribuição dos elétrons π sobre toda a molécula.

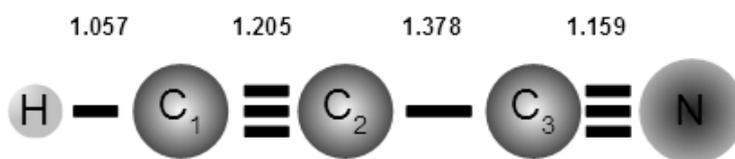


Figura 3: Geometria de equilíbrio e distâncias interatômicas em Å do HC_3N no seu estado fundamental $X^1\Sigma^+$.

Existe um estudo [26] teórico/experimental que sugere outros valores para a distância interatômica de equilíbrio mas que na verdade são bem próximos aos apresentados na Figura 3.

II.3.2 Estrutura eletrônica

II.3.2.1 Orbital molecular do estado fundamental do HC_3N e de seu cátion (HC_3N^+)

A molécula de HC_3N é constituída de vinte e seis elétrons. No estado fundamental a sua configuração eletrônica tem todos os orbitais moleculares inferiores preenchidos (camada fechada), o que gera um estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ como termo espectroscópico.

Este termo pode ser de imediato percebido ao se construir a configuração eletrônica no estado fundamental

$$\underbrace{(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2}_{8 \text{ elétrons internos, } C \text{ e } N} \overbrace{(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^4(3\pi^*)^0}^{\text{muito próximos}} X^1\Sigma^+ \quad (4)$$

II.3.2.1 Orbital molecular do estado fundamental do HC₃N e de seu cátion (HC₃N⁺)

Os quatro primeiros orbitais moleculares 1σ até 4σ conservam características bem próximas às características atômicas $1s$ dos orbitais atômicos dos átomos de onde eles são oriundos. Já o restante da ordenação de distribuição energética dos orbitais moleculares pode ser melhor entendida ao se observar os diagramas de correlação obtidos a partir de espectros de fotoelétrons das moléculas de diacetileno (C_4H_2 , $H-C\equiv C-C\equiv C-H$) e do cianogênio (C_2N_2 , $N\equiv C-C\equiv N$), (Figura 4), moléculas estas que possuem o mesmo número de elétrons que o HC_3N , [17].

A correlação entre estas moléculas isoeletrônicas (Figura 4) foi retirada do estudo de Baker e Turner [17]. Neste estudo, o primeiro resultado que nos é interessante é a inversão entre os orbitais moleculares 1π e 9σ (erroneamente atribuído como $2p_N$ por Baker e Turner [17]), utilizado para compor a configuração eletrônica em (4). A explicação dada a este fenômeno, que se manifesta como um aumento do potencial de ionização, é baseada em efeitos de indução [1], produzidos pelo acréscimo de átomos de nitrogênio que possuem elétrons que não participam da ligação química entre o mesmo e o carbono. Estes elétrons seriam responsáveis pela formação dos orbitais 9σ e $2p_N$, em HC_3N e C_2N_2 , respectivamente, orbitais estes que ficariam próximos do nitrogênio e centrados sobre o eixo da ligação molecular [1]. O resultado deste fenômeno pode ser observado no diagrama de correlação (Figura 4), ao se comparar moléculas que não possuem nitrogênio em sua composição com as moléculas que possuem, o diacetileno, o HC_3N e o cianogênio, por exemplo. Tal aumento de energia de orbital se estenderia a todos os níveis dentro de uma série relatada, acarretando mudanças em níveis π mais profundos [17].

Outro resultado interessante é que podemos perceber a diminuição do potencial de ionização ao se comparar o acetileno (C_2H_2 , $H-C\equiv C-H$) e o diacetileno, que é discutido [17] como sendo ocasionado pelo aumento da conjugação.

II.3.2.1 Orbital molecular do estado fundamental do HC3N e de seu cátion (HC3N+)

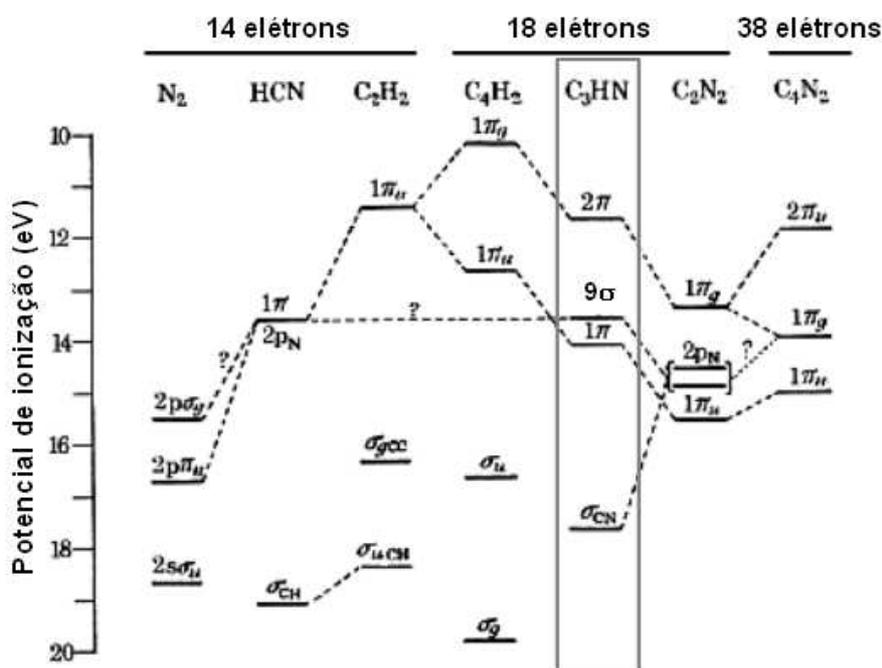


Figura 4: Diagrama de correlação para os orbitais moleculares de nitrogênio, cianeto de hidrogênio, acetileno, diacetileno, ciano acetileno, cianogênio e dicianoacetileno deduzidos de seus espectros de fotoelétrons [17].

Partindo agora em outra direção de estudo, mas dentro do assunto de configuração eletrônica, tem-se que ao realizamos a promoção de um elétron a um dos orbitais molecular mais externo podemos escrever as configurações eletrônicas do estado fundamental do íon HC₃N⁺, bem como para os seus primeiros estados ionizados (Tabela 2), com a ajuda de estudos espectroscópicos de fotoelétrons PES (photoelectron spectroscopy) [17].

| | | |
|-------------------------------|---------------|---------------------|
| $(1\pi)^3(9\sigma)^2(2\pi)^4$ | $B^2\Pi$ | ↑ energia crescente |
| $(1\pi)^4(9\sigma)^1(2\pi)^4$ | $A^2\Sigma^+$ | |
| $(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^3$ | $X^2\Pi$ | |

Tabela 2: Configuração eletrônica do estado fundamental e do cátion HC₃N⁺.

Note que apesar de possuírem a mesma configuração eletrônica, os estados $B^2\Pi$ e $X^2\Pi$ são entretanto diferentes, pois são oriundos da excitação de diferentes modos vibracionais e foram observados através de espectros de fotoelétrons [17]. Mais a

II.3.2.1 Orbital molecular do estado fundamental do HC₃N e de seu cátion (HC₃N⁺)

frente, ao falarmos sobre a espectroscopia do HC₃N no domínio ultravioleta serão apresentadas estes estados e suas construções vibracionais.

II.3.2.2 Representação dos estados de Rydberg do HC₃N

A configuração de um estado de Rydberg se escreve de maneira composta como mostrado a seguir em (5), (6) e (7). Nesta notação composta, usa-se a notação molecular do núcleo iônico para o qual o estado de Rydberg converge, acrescida da notação de átomo unido, $n\lambda$, para os orbitais de Rydberg (mais exteriores).

$$\left[\overbrace{(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^3}^{\text{électrons internes}} \right] (n\lambda)^1 \quad (5)$$

$$[X^2\Pi](n\lambda)^1$$

Do mesmo modo, a configuração de um estado de Rydberg convergente para o primeiro estado iônico, $A^2\Sigma^+$ se constrói como se segue:

$$\left[\overbrace{(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(1\pi)^4(9\sigma)^1(2\pi)^4}^{\text{électrons internes}} \right] (n\lambda)^1 \quad (6)$$

$$[A^2\Sigma^+](n\lambda)^1$$

E a configuração de um estado de Rydberg convergente para o primeiro estado iônico, $B^2\Sigma^+$ é dada por:

$$\overbrace{\left[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(1\pi)^3(9\sigma)^2(2\pi)^4 \right]}^{\text{elétrons internos}} (nl\lambda)^1 \quad (7)$$

$$[B^2\Pi](nl\lambda)^1$$

Reforçando este raciocínio, para o caso do núcleo iônico molecular dos estados de Rydberg que possui simetria $X^2\Pi$, correspondente ao cátion produzido a partir do primeiro potencial de ionização (íon positivo no estado fundamental). Esta tal simetria deve ser completada à aquela do orbital de Rydberg para se obter a notação adequada e os estados de Rydberg. Tal procedimento gera os diferentes membros dos complexo $4s\sigma(^1\Pi)$, $3d\delta(^1\Pi)$, $3d\delta(^1\Phi)$, $3d\pi(^1\Sigma^+)$, $3d\pi(^1\Delta)$, $3d\pi(^1\Sigma^-)$, $3d\sigma(^1\Pi)$. Aqui somente estados singlete são considerados por causa da regra de seleção a partir do estado fundamental $X^1\Sigma^+$.

II.3.3 Espectroscopia do HC₃N

A espectroscopia do HC₃N é bem conhecida no domínio do infravermelho [27], um pouco menos conhecida no domínio do ultravioleta mas mal conhecida no domínio do ultravioleta de vácuo (transições de Rydberg).

II.3.3.1 Vibrações moleculares

A seguir é apresentado o espectro infravermelho do HC₃N obtido diretamente da base de dados do Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, LISA (França), [28].

II.3.3.1 Vibrações moleculares

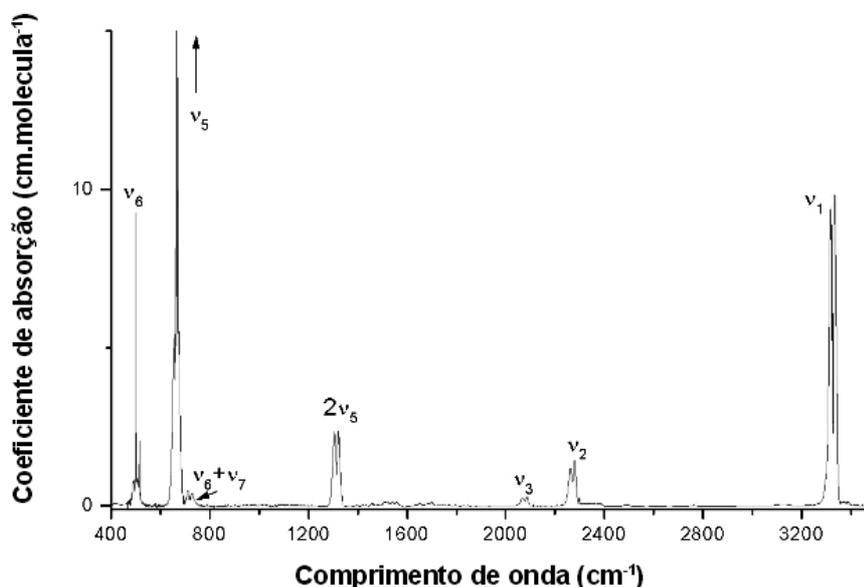


Figura 5: Espectro infravermelho HC_3N (LISA)

A molécula de HC_3N tem seus modos vibracionais no estado fundamental ($X^1\Sigma$) muito bem definidos como mostrado na Tabela 3 abaixo, isto graças a estudos de absorção no infravermelho, realizados de início por Turrel e colaboradores [29], que obtiveram os modos vibracionais ν_1 a ν_3 . Estes valores foram depois confirmados e completados por Job e King (1966) que acrescentou novos valores na tabela de vibrações observadas, as vibrações de ν_1 a ν_7 [15] e [16]. Finalmente todos estes valores (ν_1 a ν_7) foram reconfirmados por Uyemura e Maeda em [30] e [24] e estão representados na terceira coluna da tabela.

Já quando se procura dados sobre vibrações do cátion HC_3N^+ (ν_i^+) na fase gasosa o único trabalho que se destaca é o de Baker e Turner que observaram os modos de vibração do cátion em estudos de PES, (quarta à sexta coluna da Tabela 3) [17].

II.3.3.1 Vibrações moleculares

| | | HC ₃ N [29], [15], [16], [30], [24] (X ¹ Σ) | HC ₃ N ⁺ [17] (X ² Π) | HC ₃ N ⁺ [17] (A ² Σ ⁺) | HC ₃ N ⁺ [17] (B ² Π) |
|---------|-------------------|---|---|---|---|
| ν_i | Modo de oscilação | Freq (cm ⁻¹) | Freq ν_i^+ (cm ⁻¹) | Freq ν_i^+ (cm ⁻¹) | Freq ν_i^+ (cm ⁻¹) |
| ν_1 | estiram. (H-C) | 3327 | | | |
| ν_2 | estiram. (C≡N) | 2271 | 2180 [†] | | 1940 [†] |
| ν_3 | estiram. (C≡C) | 2078 | | | |
| ν_4 | estiram. (C-C) | 863 | | 860 [†] | 810 [†] |
| ν_5 | def. ang. (H-C≡C) | 663,7 | | | |
| ν_6 | def. ang. (C-C≡N) | 499,2 | | | |
| ν_7 | def. ang. (C≡C-C) | 223,5 | | | |

Tabela 3: Modos fundamentais do H-C≡C-C≡N (HC₃N); [†]incerteza de ±40 cm⁻¹.

II.3.3.2 Domínio ultravioleta – excitação de valência

II.3.3.2.1 Representação dos primeiros estados de valência

Os primeiros estados de valência são representados na Tabela 4, organizados em ordem de energia, segundo resultados dos estudos de Job e King [15]. Estas excitações são excitações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (que quer dizer $\pi_{\text{ligante}} \rightarrow \pi_{\text{anti-ligante}}$) que a partir das propriedades dos estados de Rydberg espera-se que sejam menos estáveis que os estados de Rydberg para os quais a excitação sempre conduz o elétron para um orbital molecular não ligante $n\lambda$.

II.3.3.2.1 Representação dos primeiros estados de valência

| | | |
|---|------------------------------|---|
| $(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi^*)^1$ | $1,3\Sigma^+$ |  energia crescente |
| $(1\pi)^4(9\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi^*)^1$ | $1,3\Pi$ | |
| $(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi^*)^1$ | $1,3\Delta$ $1,3\Sigma^-$ | |
| $(1\pi)^4(9\sigma)^2(2\pi)^4$ | Σ^+ | |

Tabela 4: Configuração eletrônica do estado fundamental e dos estados excitados inferiores, sendo o orbital $(3\pi^*)$ antiligante.

As primeiras transições eletrônicas do HC_3N foram apresentadas por Job e King a partir da consideração de uma transição eletrônica ($\pi \rightarrow \pi^*$) do estado fundamental linear com simetria $X^1\Sigma^+$ para o estado excitado, planar mas não linear [15]. Job e King discutiram a ordem energética dos estados a partir do estudo da correlação entre o estado fundamental (linear) e os primeiros estados excitados (molécula flexionada), obtidos por transição $\pi \rightarrow \pi^*$, sugerindo a seguinte ordem crescente de energia $\Sigma^- < \Delta < \Sigma^+$, [15]. Estas transições formam o sistema de bandas denominado de sistema 2600 Å ($^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$) e sistema 2300 Å ($^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$). Assim, a partir deste estudo foi organizado os estados de valência e as configurações eletrônicas em ordem energética, que compõem a Tabela 4 anterior.

Embora a transição para os estados Σ^- e Δ a partir do estado fundamental seja eletronicamente proibida, a mesma torna-se permitida do ponto de vista vibracional pela excitação de um modo (π) degenerado não totalmente simétrico provocada pela flexão da molécula. A intensidade desta transição é pequena pois a transição não é vertical.

Paul Bruston e colaboradores [18], através de estudos de absorção (entre 195 e 230 nm), confirmaram transição a eletrônica $^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ e corrigiram certas atribuições vibracionais, mostrando a possibilidade de presença de progressões em $\nu_2 + \nu_5$, $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_7$ e finalmente $\nu_2 + \nu_4 + \nu_7$ que é mais fraca, como bandas ativas em seus espectros. A transição de valência $^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ observada por Job e King em seus níveis rotacionais para estados excitados apresentou $B \sim 0,158 \text{ cm}^{-1}$ como constante rotacional para o estado fundamental [15].

II.3.3.2.1 Representação dos primeiros estados de valência

Já Robert F Connors e colaboradores sugeriram as transições mais importantes para a construção dos estados de valência (Tabela 4), discutidos anteriormente utilizando cálculos SCF-MO (Self-Consistent Field-Molecular Orbital). Seus cálculos tiveram como resultado para os estados Σ^+ , Π , Σ^+ contribuições $2\pi \rightarrow 3\pi^*$, $9\sigma \rightarrow 3\pi^*$ e $2\pi \rightarrow 3\pi^*$, respectivamente [1]. Observaram existência de superposição de um dos estados de valência (Π) com estados mais excitados (Rydberg). Estes estudo compreendeu também a observação experimental através de técnicas de absorção dos estados de Rydberg [1].

II.3.3.3 Domínio ultravioleta de vácuo - Séries de Rydberg

Utilizando uma fonte de luz síncrotron VUV, Ferradaz e colaboradores obtiveram a curva da seção de choque de absorção absoluta do HC_3N , com uma resolução de 0.05 nm na região entre 80 e 225 nm [31]. Estes resultados se superpõem aos resultados de Connors [1] introduzidos na seção anterior, que eram os mais completos sobre os estados de Rydberg do HC_3N até então. As observações de Connors sobre os estados de Rydberg apontaram a presença de duas intensas séries de Rydberg, nR e nR' , e suas progressões em ν_2 ($\text{C}\equiv\text{N}$), atribuídas como sendo ns e np , cada uma com um desvio quântico de $\delta = 1,0$ e $\delta = 0,4$, respectivamente [1].

II.3.3.3.1 Observando o cation HC_3N^+ no domínio ultravioleta

Um outro ponto de partida que ajuda à análise dos estados de Rydberg do HC_3N é a observação da estrutura do cátion HC_3N^+ . Neste sentido, um destaque deve ser dado ao estudo espectroscópico de fotoelétrons realizados por Baker e Turner, onde são apresentados dentre outros resultados, os quatro primeiros potenciais de ionização do

II.3.3.3.1 Observando o cation HC₃N⁺ no domínio ultravioleta

HC₃N, a saber: 93563 cm⁻¹ (11,6 eV) {coincidente com o estudo de Dibeler e colaboradores [32]}, 109210 cm⁻¹ (13,54 eV), 113162 cm⁻¹ (14,03 eV) e 142118 cm⁻¹ (17,62 eV), relacionados a quatro estados eletrônicos do cátion HC₃N (Figura 6) [17]. O primeiro estado eletrônico iônico ($X^2\Pi$) (Figura 6) apresentado por Baker e Turner em seu artigo corresponde à remoção de um elétron de um dos dois orbitais π inicialmente ocupados no estado fundamental. Esta remoção é sinalizada no seu espectro de fotoelétrons por uma progressão em ν_2^+ de 2180 cm⁻¹. O segundo estado ($A^2\Sigma^+$) (Figura 6) é devido a perda de um elétron do par solitário do nitrogênio resultando em um nível vibracional ν_4^+ de 860 cm⁻¹. Finalmente, um terceiro estado ($B^2\Pi$) (Figura 6), também oriundo da remoção de um elétron de um dos dois orbitais π vem na verdade de uma superposição da excitação de dois estados vibracionais ν_4^+ e ν_2^+ , embora reduzidos em magnitude (energia) possuem valores de 810 cm⁻¹ e 1940 cm⁻¹, respectivamente [33].

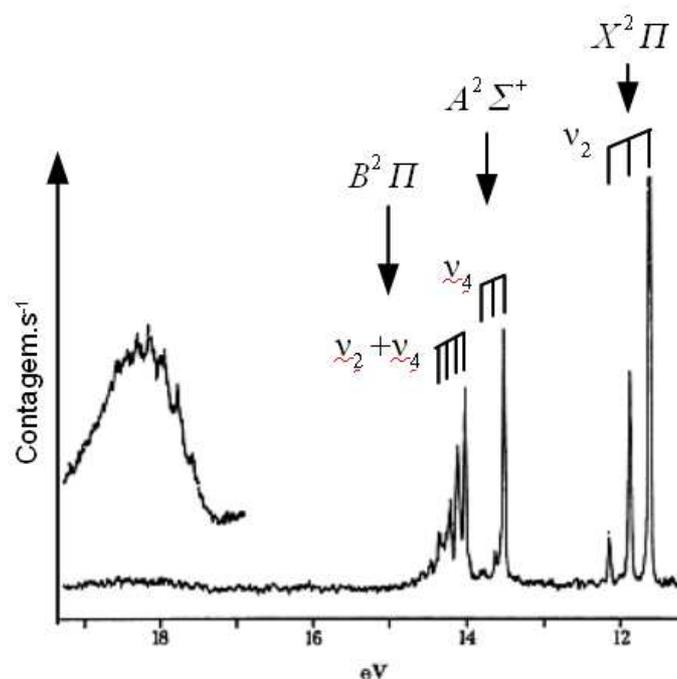


Figura 6: Os quatro primeiros potenciais de ionização do HC₃N, [17].

Ainda na busca de consolidar informações a respeito do cátion HC₃N, pode-se

II.3.3.3.1 Observando o cation HC₃N⁺ no domínio ultravioleta

observar estudos realizados sobre matrizes, estudos estes que nos permitem obter a ordem de grandeza para as vibrações no cátion que não foram obtidas ainda na fase gasosa. Esta possibilidade, de obtenção da ordem de grandeza, pode ser confirmada tomando, por exemplo, os resultados obtidos por Jan Fulara sobre cátions de HC₃N em matrizes de neônio, que mostram progressões vibracionais em ν_4^+ de $820 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ [34] ou à partir dos resultados obtidos por Bondybey e outros, que apresentam frequências de vibração ν_1^+ , ν_2^+ e ν_3^+ de 3196, 2176 e 1853 cm^{-1} , respectivamente, também para o cátion em matriz de neônio [35]. Nota-se então que os resultados em matriz são da ordem dos resultados obtidos por Baker e Turner em fase gasosa para ν_2^+ , anteriormente citados (Tabela 3), e podem então fornecer uma ideia da ordem de grandeza destas vibrações.

II.3.3.3.2 Alguns comentários sobre a estrutura rotacional dos estados de Rydberg

Dispõe-se atualmente de uma considerável base de dados relacionada à transições rotacionais da molécula de HC₃N. Destaque para os resultados obtidos com o uso da espectroscopia microondas a partir de 1950, por Westerberg e Wilson, que apresentam uma constante rotacional de $B_0 = 4549,07 \text{ MHz}$ ($\sim 0,1517 \text{ cm}^{-1}$) para uma transição rotacional pura de $J = 2 \rightarrow 3$ (estado fundamental), [23]. Outro destaque é o estudo de Zafra que determinou de forma precisa os valores de B_0 (constante rotacional do estado fundamental) e D_J (constante de distorção centrífuga), já obtidos por Tyler e Sheridan, [36], obtendo 4549,058 MHz ($0,1517 \text{ cm}^{-1}$) e 0,5439 kHz ($1,81 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$), respectivamente [37]. Posteriormente, Zafra e Mallinson reobtiveram aproximadamente o mesmo valor de B_0 4549,058 MHz ($0,1517 \text{ cm}^{-1}$) e diversos valores para as vibrações como do estado fundamental e de ν_4 até ν_7 para diversas transições rotacionais, [38].

No intuito de se ter uma ideia da magnitude da constante rotacional dos estados de Rydberg do HC₃N⁴, podemos considerar que este terá um valor intermediário entre o valor no estado fundamental e por exemplo o estado excitado. Para tal consideraremos

4 Valor este utilizado nas primeiras tentativas de modelização dos envelopes rotacionais do HC₃N, não apresentadas neste trabalho por se tratar de um estudo ainda inicial.

II.3.3.3.2 Alguns comentários sobre a estrutura rotacional dos estados de Rydberg

que na transição de um orbital $\pi_{\text{ligante}} \rightarrow \pi_{\text{anti-ligante}}$ a constante rotacional diminui muito mais do que para uma transição de um orbital $\pi_{\text{ligante}} \rightarrow \pi_{\text{não-ligante}}$.

Procurando um intervalo de confiança para o valor da constante rotacional dos estados de Rydberg, observamos o caso extremo do estado excitado $\Sigma^- (2\pi)^3 \rightarrow (2\pi^*)^2$, no qual a molécula fica flexionada em duas ligações internucleares ($\text{HC}_{(1)}\text{-C}_{(1)}\text{C}_{(2)}$ e $\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}\text{-C}_{(2)}\text{C}_{(3)}$) mas com distâncias internucleares bem definidas $\{r_e(\text{HC}_{(1)}) = 1,08 \text{ \AA}$, $r_{1e}(\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}) = 1,25 \text{ \AA}$, $r_{2e}(\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}) = 1,40 \text{ \AA}$ e $r_{3e}(\text{C}_{(3)}\text{N}) = 1,159 \text{ \AA}$ [15]]. Nesta configuração, tem-se que guardando as distâncias internucleares, mas considerando a molécula como sendo linear, podemos obter B_e (estado $\pi\pi^*$) $\approx 0,1467 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser corrigido⁵, para se obter $B_0 \approx 0,1465 \text{ cm}^{-1}$ do estado excitado.

Agora tomando o estado $^1\Delta$ (um outro estado $\pi\pi^*$) linear por Bruston [18], bem como por Silva e colaboradores em 2009 [39]. Os cálculos de Silva e colaboradores apresentam distâncias interatômicas de equilíbrio de $r_e(\text{HC}_{(1)}) = 1,053 \text{ \AA}$, $r_{1e}(\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}) = 1,293 \text{ \AA}$, $r_{2e}(\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}) = 1,304 \text{ \AA}$ e $r_{3e}(\text{C}_{(3)}\text{N}) = 1,229 \text{ \AA}$, de onde pode-se calcular $B_e (^1\Delta) = 0,1477 \text{ cm}^{-1}$ (corrigido, $B_0 (^1\Delta) \approx 0,1475 \text{ cm}^{-1}$). Note que são da mesma ordem de grandeza que para o estado excitado $\Sigma^- (\pi\pi^*)$ anterior, o que é correto, pois se trata de estados vindos da mesma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Podemos extrair também dos cálculos de geometria do HC_3N feitos por Silva e colaboradores [39], o valor de $B_e = 0,1529 \text{ cm}^{-1}$ (corrigido, $B_0 \approx 0,1527 \text{ cm}^{-1}$) do estado fundamental $X^1\Pi^+$ que é da mesma ordem de grandeza que o valor discutido no primeiro parágrafo desta seção ($B_0 = 4549,07 \text{ MHz}$ ($\approx 0,1517 \text{ cm}^{-1}$)), e que colocam em segurança os resultados para $B_e (^1\Delta)$.

Logo, para o estado de Rydberg correspondente à excitação de um elétron 2π para um orbital molecular de Rydberg não ligante, sugere-se que o valor de B_0 (Ryd) deve ser intermediário aos dois casos extremos anteriormente citados, ou seja, $0,1517 \text{ cm}^{-1} > B_0 \text{ (Ryd)} > 0,1465 \text{ cm}^{-1}$.

Estes valores estão em excelente acordo com os cálculos realizados por Sungyul

5 O valor da correção sugerida para estados excitados de B_e (constante rotacional de equilíbrio) é igual a diferença do valor encontrado para B_e utilizando as distâncias interatômicas de equilíbrio apresentadas na Figura 3 e B_0 (estado fundamental, primeiro paragrafo desta seção), logo $B_e - B_0 = 0,0002 \text{ cm}^{-1}$, já que

$$B_v = B_e - \alpha \sum_i (v+1/2).$$

Lee (1996), que apresentam em seu estudo um valor de $B_0 = 0,1496 \text{ cm}^{-1}$ [13].

II.3.3.4 Fotoquímica do HC_3N

A molécula de HC_3N dispõe de uma considerável base de dados referentes a sua fotoquímica, no que se refere a estudos de fotodissociação, impulsionados recentemente pelo interesse astrofísico, como já foi discutido anteriormente na introdução deste capítulo. Sem procurar se aprofundar neste tema, por não ser o objetivo primordial do trabalho, destaca-se os estudos de fotodissociação a 193 nm realizados por Halpern e colaboradores reportando que na fotólise de HC_3N em adição à direta produção de CN e C_2H (principal), existe um segundo canal de dissociação produzindo C_3N e átomos de H [40]. Halpern e colaboradores mostra também em seu trabalho que em função da alta intensidade do laser, o HC_3N pode se dissociar absorvendo dois fótons, dando origem ao radical CN excitado em um estado eletrônico $B^2\Sigma^+$. Em outro estudo parcialmente superposto em faixa de energia, K Seki e colaboradores [41] confirmam os mecanismos acima citados obtendo os seus respectivos rendimentos quânticos.

Outro trabalho importante é o trabalho de H. Okabe e V. H. Dibeler [42], mostrando através de medidas de fluorescência do fragmento CN ($B^2\Sigma$), que o comportamento da curva de fluorescência do fragmento CN segue a forma da curva de absorção na região dos estados de Rydberg entre 115 e 130 nm (86956 e 76923 cm^{-1}), indicando, que a fotólise do HC_3N que gera fragmentos de CN corresponde a excitações de estados de Rydberg, o que torna importante conhecer melhor estes estados [42].

II.4. Processos multi-fotônicos em moléculas

Sob a ação de um campo eletromagnético intenso, um átomo ou uma molécula

poderá se ionizar absorvendo vários fótons simultaneamente. Somado a isto, quando a energia dos N fótons está em coincidência com a diferença de energia de dois níveis discretos desta molécula (ou átomo), a taxa de ionização aumenta várias ordens de grandeza. Estes fenômenos foram primeiramente discutidos por Maria Goeppert-Mayer, [43], mas só foram observados a partir de 1961 [44] com o surgimento de fontes de lasers, o que revolucionou a espectroscopia de estados moleculares excitados e altamente excitados [45] e [46].

O princípio da técnica de REMPI⁶ utilizada para estudar a estrutura energética da molécula de HC_3N é ilustrado a seguir (Figura 7a)). Neste tipo de técnica, um laser de comprimento de onda sintonizável é utilizado para acessar um estado excitado ressonante intermediário, passando por estados intermediários. Estes estados intermediários são denominados de estados virtuais (sujeitos às mesmas regras de seleção à um fóton), tendo uma vida da ordem de femtosegundos, possuindo uma energia igual a energia de um fóton, e não tendo uma existência intrínseca fora da onda eletromagnética (pois não é possível a sua observação de maneira direta) [43]. O estado ressonante pode ser alcançado através da energia de um ou mais fótons, enquanto que um último fóton ionizará o átomo ou molécula, no caso em que esta última etapa é saturada (probabilidade de ionização próxima da unidade). Existe, também sistemas moleculares em que esta última etapa não é saturada, bem como sistemas em que é necessário mais do que um fóton para a ionização [47].

⁶ As vezes denominada de ionização multi-fotônica ressonante IMFR

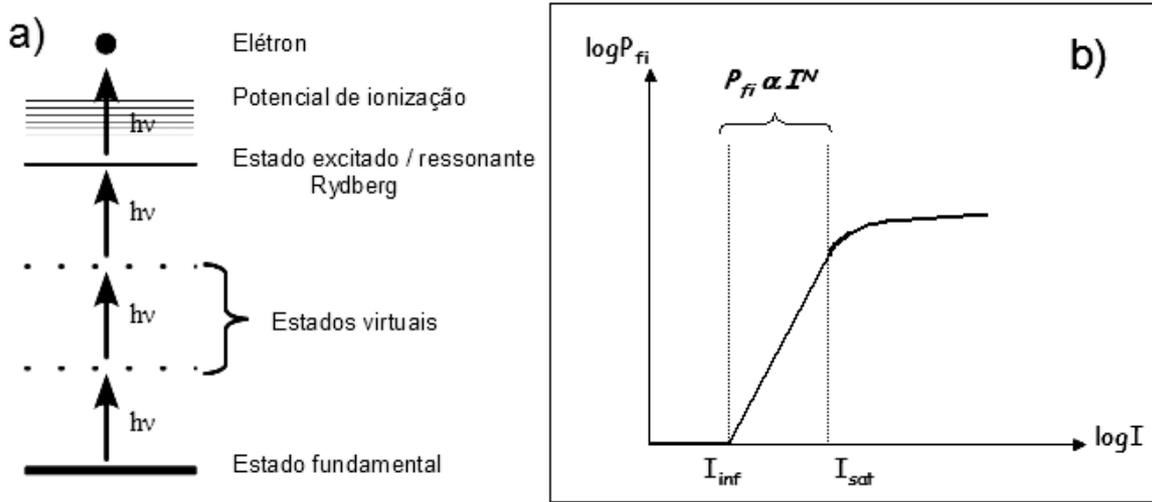


Figura 7: a) Esquema do princípio da ionização multi-fotônica ressonante. Processo IMFR(3+1) (3 fótons ressonantes, 1 fóton para ionizar); b) logaritmo da probabilidade de absorção multi-fotônica à N fótons em função do logaritmo da intensidade do laser.

Esta técnica é muito bem adaptada ao estudo de estados altamente excitados, em particular os estados de Rydberg moleculares [48]. De fato, estes estados de Rydberg devido ao seu caráter altamente excitado (numero quântico principal grande) são facilmente ionizáveis pela absorção de um fóton.

Se a via de ionização é sempre eficaz, ela estará no entanto em competição com as vias de relaxação espontâneas do estado molecular excitado, como por exemplo a pré-dissociação [49] (situação comum no caso de moléculas poliatômicas). Segue-se que processos de relaxação muito rápidos conduzem ao alargamento espectral ou até o desaparecimento do sinal de ionização [50].

A probabilidade de absorção multi-fotônica de N fótons, ou ainda a taxa de excitação à N fótons de um estado inicial i para um estado final f é dada por:

$$P_{fi} = \sigma_N^{fi} I^N \quad [\text{fótons} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8)$$

σ_N^{fi} : seção de choque de ionização em $\text{cm}^{2N} \cdot \text{s}^{N-1}$

I : Fluxo do laser $[\text{fótons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2]$

É comum procurar linearizar esta última relação através da aplicação do logarítmico da probabilidade (Figura 7b). Nestas condições a partir da relação (8), transformada:

$$\log P_{fi} = \log(\sigma_N^{fi}) + \log(I^N) = cte + N * \log(I) \quad (9)$$

tem-se com a medida da inclinação da reta compreendida uma maneira de determinar a ordem da não linearidade do processo, ou seja, o numero de fótons que participaram do processo de ionização.

Tem-se que as seções de choque diminuem fortemente com N e dependem também da natureza entre os estados finais e iniciais da molécula considerada.

Logo, ao querer favorecer a via de ionização por processos não lineares tem-se que aumentar o fluxo de laser. Uma forma é usando-se por exemplo um laser pulsado que fornece um fluxo de fótons da ordem de 10^{25} a 10^{28} fótons.s⁻¹.cm⁻². Deve-se tomar o cuidado para fornecer um fluxo suficiente para ultrapassar o limiar inferior do processo multi-fotônico ($I_{inf} \sim 10^9$ W.cm⁻² para três fótons) e ao mesmo tempo não saturá-lo ($I_{sat} \sim 10^{11}$ W.cm⁻²). Fluxos mais intensos ($I \sim 10^{15}$ W.cm⁻²) podem conduzir ao domínio de campo forte para o qual o campo elétrico deixa de promover a excitação atômica ou molecular e passa a ser uma perturbação importante dos níveis de energia (efeito Stark dinâmico – quando o campo elétrico aplicado é comparável ao campo coulombiano intramolecular, induzindo alargamento e deslocamento espectral dos níveis eletrônicos [49]. Para altos fluxos de fótons, a probabilidade de ionização de um estado de Rydberg molecular é da ordem de 10^{11} fótons.s⁻¹.

Do ponto de vista experimental, as vantagens da espectroscopia REMPI em relação à espectroscopia de absorção ou fluorescência são as seguintes:

1. Melhor resolução (aquela dos lasers pulsados) em comparação com resoluções VUV normalmente encontradas em fontes de luz síncrotron.
2. Melhor sensibilidade, pois a detecção de espécies carregadas é mais fácil (sem ruído) em relação à detecção de fótons (como na fluorescência induzida por laser).
3. As regras de seleção no caso da espectroscopia REMPI são mais ricas que aquelas da espectroscopia de absorção (vide Tabela 5).
4. Trabalha-se no domínio do visível/ultravioleta, evitando a geração de VUV.

II.4. Processos multi-fotônicos em moléculas

| | 1 fóton | 2 fóton | 3 fótons |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Átomos e moléculas | $\Delta J = 0, \pm 1$ salvo $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ $\Delta S = 0$ | $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ salvo $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ $\Delta S = 0$ | $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ salvo $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ $\Delta S = 0$ |
| Átomos | $\Delta \ell = \pm 1$ | $\Delta \ell = \pm 1, \pm 2$ | $\Delta \ell = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ |
| Moléculas lineares (caso a, b) | $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ | $\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ | $\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ |
| Moléculas com centro de inversão | $u \leftrightarrow g$ | $u \leftrightarrow u$ $g \leftrightarrow g$ | $u \leftrightarrow g$ |
| Paridade total | $+ \leftrightarrow -$ | $+ \leftrightarrow +$ $- \leftrightarrow -$ | $+ \leftrightarrow -$ |

Tabela 5: Regras de seleção para transições multi-fotônicas para átomos e moléculas

II.5. Aspectos experimentais

A parte experimental relacionada ao HC₃N teve duas frentes de trabalho. Uma delas, a síntese do HC₃N, foi alavancada pela dificuldade de encontrá-lo comercialmente.

A segunda frente de trabalho foi produzir e registrar transições REMPI da molécula de HC₃N, alcançando assim estados altamente excitados desta molécula. Para isto, foram utilizados fontes lasers para promover as transições/ionizações em um espectrômetro de tempo de voo de elétrons, usado para coletar os fotoelétrons gerados nestes processos. Estes equipamentos, suas características e modos de operação, bem como suas funcionalidades serão descritos a seguir. A Figura 8 mostra uma visão geral do sistema experimental que será descrito logo a seguir.

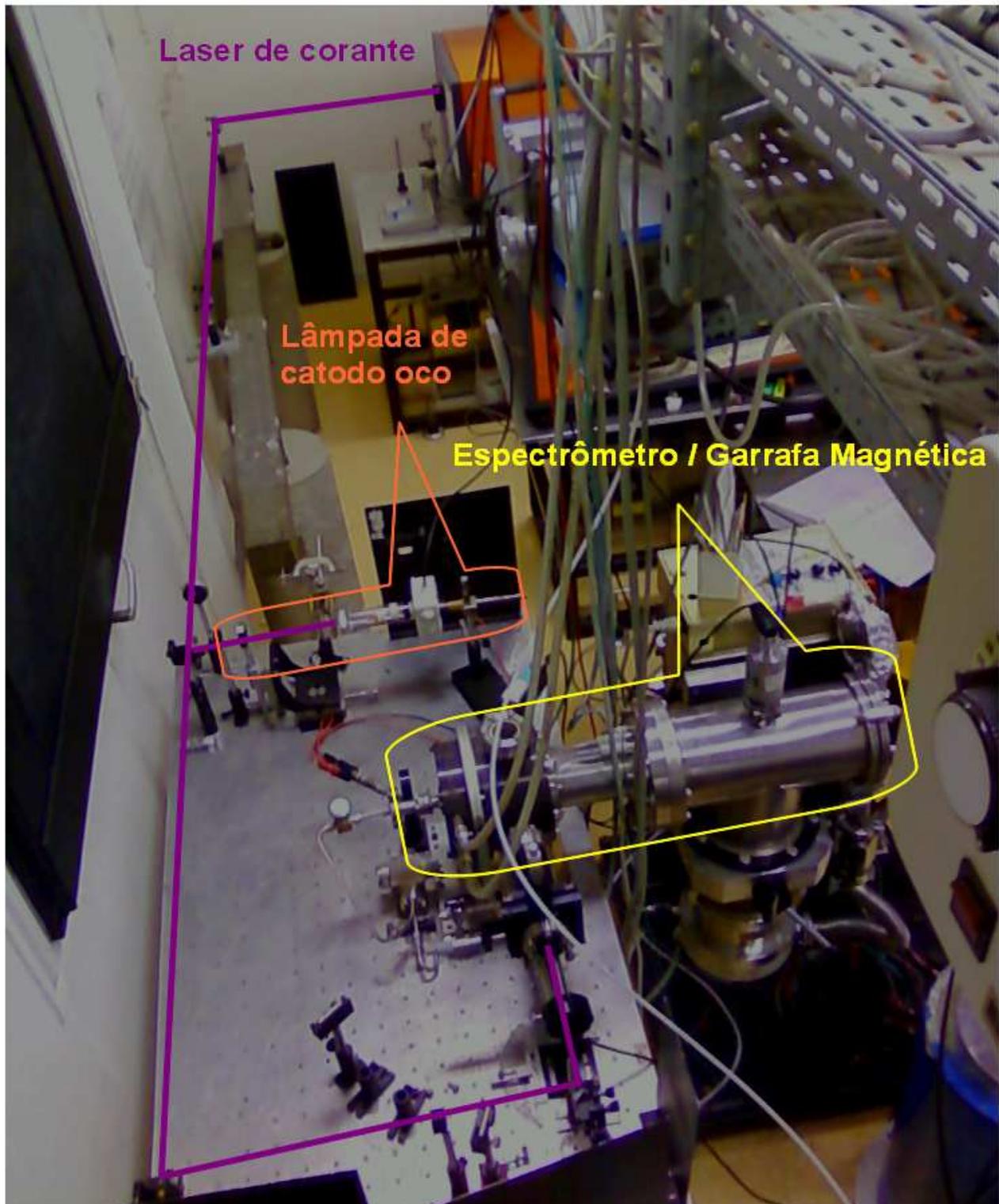


Figura 8: Foto do arranjo experimental, lasers de corante, lâmpada de catodo oco e espectrômetro de fotoelétrons (garrafa magnética).

II.5.1 Síntese do HC₃N

O processo de síntese é separado em duas etapas, sendo a primeira tratada como a etapa de produção do precursor (C₃H₃NO – ácido amino propinoico – CAS 7341-96-0) e a segunda que é a síntese do HC₃N propriamente dita, na qual utiliza-se o precursor. Esta separação apresenta a vantagem de se poder produzir HC₃N no momento oportuno ao experimento, a partir de um precursor que é bastante estável, e que não requer cuidados extremos de acondicionamento, sendo suficiente ambiente fresco, seco e ao abrigo da luz, o que não ocorre no caso do HC₃N, que deve ser armazenado em freezer a uma temperatura inferior à 5 C° sob o risco de se perder a amostra, devido a sua facilidade em se polimerizar a temperaturas ambientes, quando se torna líquido. Em caso de polimerização, pode-se recuperar a parte não degradada da amostra realizando-se um procedimento de purificação que consiste na captura do HC₃N em outro recipiente com a ajuda de um banho de nitrogênio líquido, por meio de bombeio criogênico.

A Figura 9 a seguir mostra o arranjo experimental utilizado para a realização da síntese do HC₃N. Trata-se de uma montagem em vidro dedicada exclusivamente a este propósito. Ele foi construída na Université Paris XI, e foi idealizada de forma a tornar possível a realização de reações em duas partes (seções) independentes, mas que pudessem ser postas em comunicação de maneira simples. Outra particularidade é a possibilidade de evacuação das duas seções (que inclui balões e manômetros) de forma independente, bem como o controle da transferência dos produtos e reagentes entre elas.

II.5.1 Síntese do HC₃N

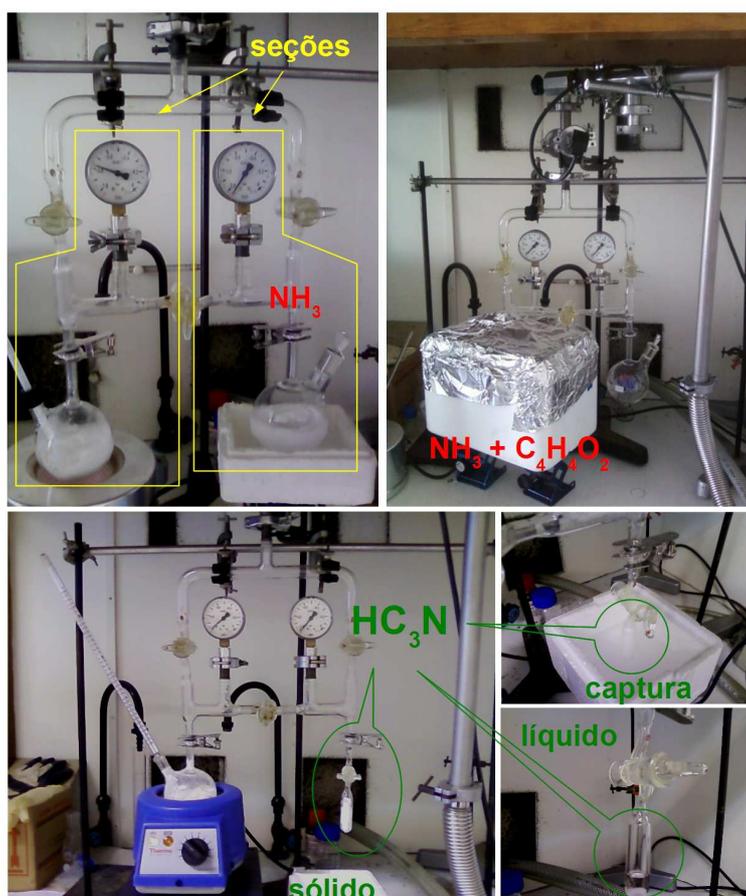


Figura 9: Fotos da montagem de síntese sob variadas configurações, segundo as diferentes etapas da síntese do HC₃N.

Estes dois balões (que conterão, os reagentes/produtos) são de vidro pirex (250 ml cada) e estão sempre em contato com os seus respectivos manômetros que são utilizados para o acompanhamento das reações químicas nas seções correspondentes. A pressão de trabalho é entre -1 e 0 bar em relação a pressão atmosférica. Estes balões possuem ainda orifícios específicos para a inserção de termômetros de maneira hermética. Como medida de segurança, a montagem é feita numa capela para a exaustão de possíveis gases em caso de problemas. É muito importante que a montagem não apresente vazamentos, por isso a necessidade de conexões especiais de vácuo, pois todas as reações devem ocorrer à baixa pressão para evitar impurezas.

A seguir, é mostrado o quadro de equações (10) das reações químicas de interesse durante a busca da síntese do HC₃N. A reação química da primeira etapa, na verdade é por si só dividida em duas etapas também. Num primeiro instante o

II.5.1 Síntese do HC3N

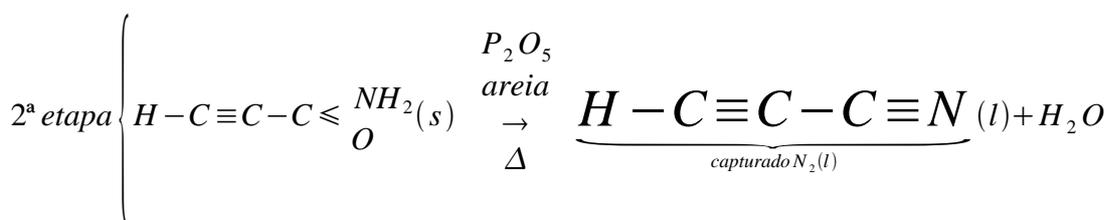
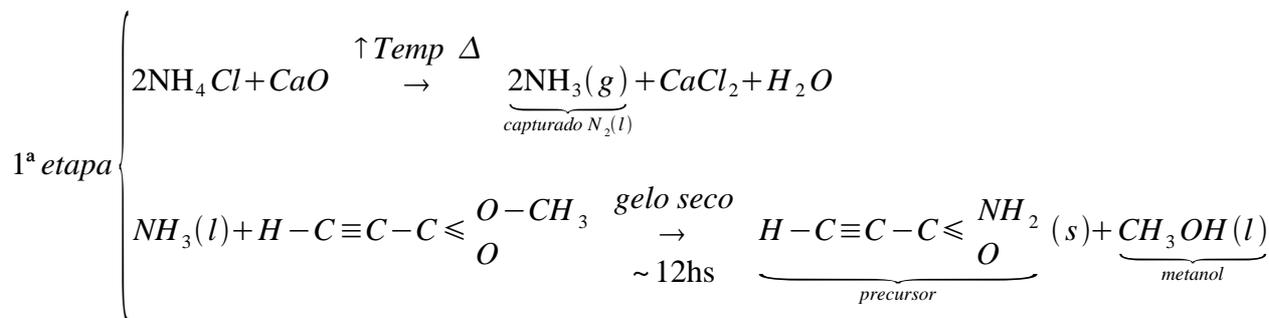
aquecimento da mistura de cloreto de amônio (NH_4Cl – sólido/pó, 10g) mais óxido de cálcio (CaO – pó/calcinado, 40 g), previamente sob vácuo, produz amoníaco (NH_3 - gás), cloreto de cálcio (CaCl_2 sólido – altamente higroscópico) e água que é absorvida pelo CaCl_2 não envolvido na reação. O amoníaco é capturado em um outro balão (anteriormente sob vácuo) que se encontra resfriado por um banho de nitrogênio líquido, congelando e formando um depósito branco na superfície do balão. No processo de captura, as duas seções só ficam em contato no momento da transferência de parte do amoníaco. Este processo de transferência é realizado ao se observar, durante o aquecimento, que a pressão no manômetro correspondente se aproxima da pressão atmosférica. Este procedimento permite estimar a quantidade de gás capturada, que pode variar de 7 a 9 bar (somadas as pressões na seção de reação no momento de cada transferência). O aquecimento é lento e gradual durando até não ser mais observado a produção de amoníaco, que se inicia por volta de 40°C . Este procedimento visa a obtenção de NH_3 ultra puro. Feita a captura de todo o amoníaco possível, isola-se esta seção (mantendo-se o banho de nitrogênio líquido) e procede-se à limpeza da seção que continha cloreto de amônio e o óxido de cálcio.

Após a limpeza do balão, numa segunda parte desta etapa, introduz-se 3,5 ml de propiolato de metila (CAS: 922-67-8) no outro balão, que é em seguida conectado à montagem e mergulhado em um banho de nitrogênio líquido, fazendo com que propiolato de metila torne-se sólido. Em estado sólido, retira-se o banho e submete-se o balão a bombeio por alguns instantes (antes do ácido tornar-se líquido). Logo em seguida, fecha-se o bombeamento e mergulha-se o balão novamente no banho, repetindo o processo de bombeio seguido pelo de banho por mais duas vezes. Este procedimento visa livrar “methyl propiolate” de impurezas gasosas e também retirar o ar e seus contaminantes da seção.

Com o propiolato de metila degaseificado religa-se as duas seções (dois balões) e retira-se lentamente o banho do balão que contém o degaseificado. Isto induzirá um bombeio criogênico do mesmo em direção ao balão que contém amoníaco capturado, produzindo um depósito do mesmo sobre o amoníaco. Para que a reação entre os dois ocorra e de maneira controlada, considerando-se a pressão possível que o amoníaco pode chegar à temperatura ambiente e também para reduzir a velocidade de reação, mergulha-se o balão que contém o amoníaco e o propiolato de metila desta vez num

II.5.1 Síntese do HC₃N

recipiente com gelo seco por 12 horas. À temperatura do gelo seco, que é da ordem de -79°C, a reação ocorrerá com o propiolato de metila e amoníaco no estado líquido. Ao fim da reação teremos o precursor, caracterizado por um depósito de coloração alaranjada misturado com metanol (CH₃OH - líquido) que é eliminado por meio de vácuo.



(10)

Na segunda etapa, a obtenção do HC₃N é também realizada por meio de sua captura num balão utilizando um banho de nitrogênio líquido. Para isto, mistura-se o precursor (~1 g) à metade da quantidade (total necessária à reação) de pentóxido de fósforo (P₂O₅, sólido/pó, 20 g ao todo) e a areia do mar (calcinação) que ajuda na distribuição equilibrada da energia térmica aplicada à reação. O restante do pentóxido de fosforo é usado para fazer uma camada que cubra os reagentes anteriores. O pentóxido de fósforo é utilizado devido a sua natureza higroscópica ocasionando a “desidratação” do precursor, produzindo HC₃N, enquanto que a sua camada de cobertura visa impossibilitar que os vapores do precursor escapem sem que haja a reação de “desidratação” do precursor. A areia de praia é utilizada para redistribuir o calor aplicado à reação, que se faz de forma leve e gradual até não se observar mais a produção do HC₃N. O fim da produção é sinalizado pelo não aumento de pressão na seção correspondente, mesmo que a temperatura aumente, devendo-se assim encerrar o processo de transferência

entres os dois balões que, é claro, foram evacuados antes do começo do aquecimento.

Apesar de ser trabalhoso, o procedimento de síntese funciona muito bem, como será mostrado mais adiante na parte de resultados, proporcionando amostras de HC₃N de qualidade e em quantidades suficientes para trabalhos na fase gasosa e em matriz. O rendimento de 1 g de precursor após a segunda etapa é suficiente para encher garrafas de mistura entre 10 e 17% de HC₃N para um pressão final de 1 bar absoluta na garrafa. O gás portador escolhido foi o argônio, devido à proximidade de sua massa molecular, formando assim uma mistura mais homogênea.

II.5.1.1 É realmente HC₃N !

Após o longo e complexo procedimento de síntese, torna-se necessária a confirmação de que o mesmo foi bem realizado. Para isto, após o enchimento da garrafa de mistura, que era conectada à garrafa magnética, retirou-se parte do seu conteúdo para realizar espectros de absorção infravermelho utilizando um espectrômetro à transformada de Fourier (TF). A Figura 10 mostra um espectro típico do HC₃N obtido durante estes procedimentos de síntese, no qual pode se notar somente a presença das bandas de absorção características do HC₃N, mostrando que é realmente HC₃N que é foi sintetizado.

Os espectros foram tomados a varias resoluções, sendo a do exemplo abaixo (Figura 10) de 2 cm⁻¹, e após comparados com espectros de absorção encontrados na base de dados NIST [51]. As bandas que ocorrem simultaneamente nos dois espectros são de estiramento C-H, C≡N e C≡C a 3326, 2272, 2077 cm⁻¹, respectivamente, e de deformação angular C-C-H a 1314 cm⁻¹ [25].

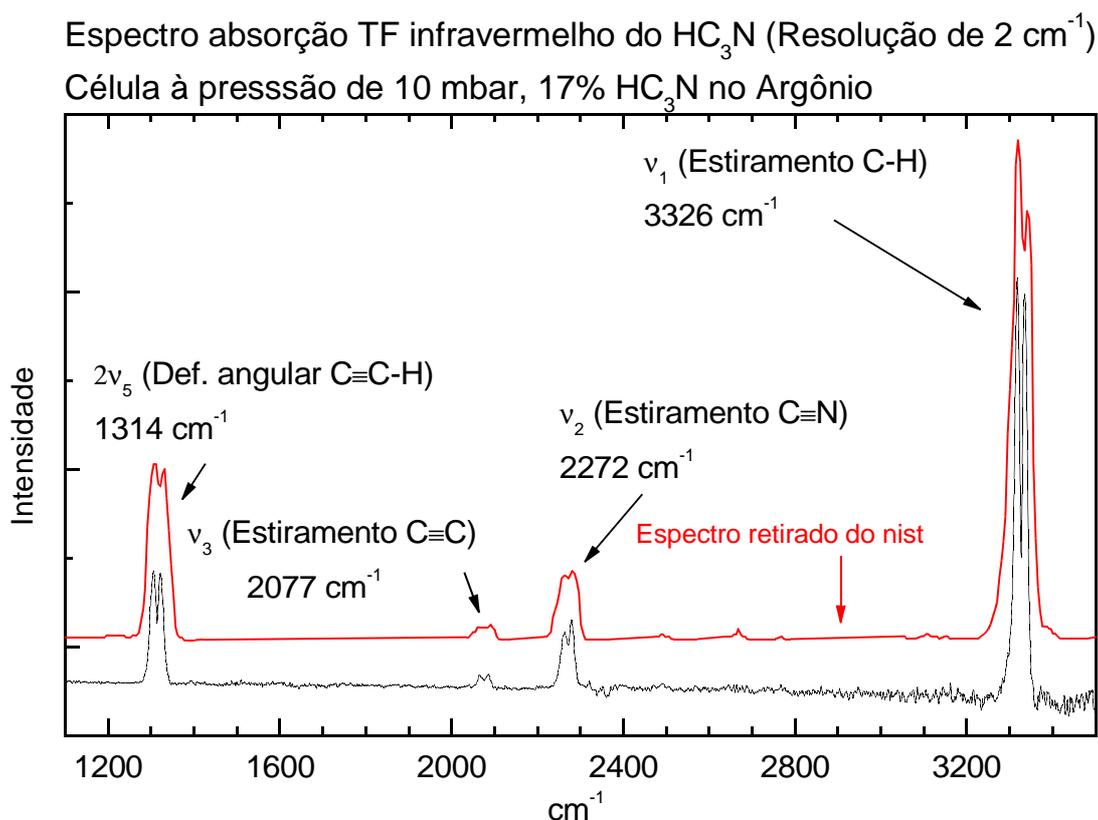


Figura 10: Espectro de absorção do HC₃N comparado com um espectro da base de dados NIST [51].

Um fato que chamou a atenção foi a estabilidade da mistura, pois ao retirarmos espectros do conteúdo da garrafa de mistura, meses depois, obtivemos espectros idênticos aos retirados no momentos após a confecção da garrafa.

II.5.2 Promovendo a excitação molecular - Lasers

Utilizou-se neste trabalho um laser de corante à impulsão sintonizável, excitado por um laser de excímero. Esta conformação de lasers é bem adaptada à espectroscopia molecular, em especial a REMPI, devido à possibilidade de se obter com os mesmos fótons energéticos e intensidades importantes, fator essencial para a produção de processos não lineares.

II.5.2.1 Laser de Excitação - Excímero

A excitação do laser de corante foi feita pelo laser COMpexPRO 201 da Coherent, que utiliza como princípio de funcionamento a produção de uma descarga elétrica numa cavidade que possui uma mistura gasosa especial composta de HCl (0,08%), H₂ (0,02%), He (1,56%) e Xe (2,78%) diluído em Neônio (95,56%). Esta descarga elétrica induz a formação de pseudo-moléculas (dímeros) excitadas (excímero)⁷ de XeCl, de vida extremamente curta (da ordem de nanossegundos), que ao se desexcitar emite fótons cujo comprimento de onda está centrado em 308 nm.

O COMpexPRO 201 produz pulsos de até 500 mJ, com uma largura à meia altura de 20 ns, para taxa de repetição máxima de 10 Hz que é utilizada neste trabalho. Já a energia média de excitação foi de 280 mJ.

II.5.2.2 Laser à impulsão - laser de corante

São lasers que utilizam soluções orgânicas, denominadas de corantes em solução líquida ou suspensão, como material de geração do laser. Estes lasers podem ser ajustados em uma ampla faixa de comprimentos de onda.

O laser de corante utilizado foi o LPD 3000 da Lambda Physik que utiliza uma rede de difração na configuração de Littrow, para o estágio de oscilação, o que lhe proporciona uma sintonizabilidade de 332 nm a 970 nm, dependendo do corante, e também o seu caráter monocromático (devido ao aspecto dispersivo da rede). Possui dois estágios de amplificação, sendo que uma das cubetas faz as vezes de oscilador e pré-amplificador. Este laser pode ser excitado com energias que variam entre 200 mJ e 600 mJ, sendo a amplitude do pulso dependente da eficiência do corante e da energia de excitação, enquanto que a largura temporal será a metade da largura do laser de excitação, da ordem de 10 ns.

A resolução espectral é em média menor que 0,2 cm⁻¹, podendo ser melhorada

⁷ São ditas pseudo-moléculas (dímeros excitados), ou excímeros como consequência de seus constituintes não formarem ligação no estado fundamental, ou seja, possuem estado fundamental dissociativo.

II.5.2.2 Laser à impulsão - laser de corante

por um fator de 10 com a ajuda de um Fabry-Perot disposto entre as cavidades. Já a incerteza no comprimento de onda observado em medidas de calibração espectral (a partir de uma lampada de catodo oco) é da ordem de no máximo $\pm 0,0018$ nm ($\pm 0,2$ cm⁻¹) para um fóton. Este laser aceita a conexão externa de um computador para controle, o que permite monitorar o comprimento de onda do laser fornecido, bem como comandar a sua varredura.

Os corantes utilizados para a produção de processos REMPI na molécula de HC₃N juntamente com as suas concentrações, solventes e faixa de emissão laser são apresentados na Tabela 6 a seguir.

| Nome do corante | Faixa de emissão (nm) – excitação XeCl (308) | Faixa de emissão 1 fóton (cm ⁻¹) | Faixa de emissão 3 fótons (cm ⁻¹) | Concentração (g/litro) | Solvente |
|-----------------|--|--|---|---|----------------------------------|
| p-Terphenyl | 335-347 | 29842-28810 | 89526-86430 | 0,24 pré-amplif. | p-Dioxano |
| EXALITE 360 | 342-371 | 29231-26947 | 87693-80841 | 0,326 pré-amplif. 0,108 amplificador | p-Dioxano |
| DMQ | 356-380 | 28082-26308 | 84246-78924 | 0,23 pré-amplif. | p-Dioxano |
| TMI | 362-378 | 27616-26448 | 82848-79344 | 0,18 pré-amplif. | p-Dioxano |
| QUI | 366-393 | 27315-25438 | 81945-76314 | 0,25 pré-amplif. | p-Dioxano ou cyclo- hexano |

Tabela 6: Corantes, suas concentrações e faixa de emissão laser.

A concentração utilizada no amplificador é de um terço da concentração utilizada no pré-amplificador para os casos não indicados na tabela anterior. Utilizou-se também os corantes TMI, BMQ e Furan 1, mas como eles não tiveram um bom desempenho, seja por recobrimento total da faixa de emissão com algum corante acima ou por não ter apresentado uma eficiência satisfatória, não são apresentados na Tabela 6.

II.5.3 Espectrômetro de fotoelétrons: Garrafa magnética

II.5.3.1 Introdução

A garrafa magnética utiliza princípios diferentes dos analisadores eletrostáticos, que é a análise da energia cinética dos elétrons por tempo de voo. Estes analisadores de elétrons por tempo de voo proporcionam o valor de energia dos mesmos de maneira indireta, ou seja, a partir da medida do tempo de voo após a sua ionização até o detector. Isto proporciona a vantagem, em relação aos analisadores eletrostáticos, de se obter toda a distribuição energética dos fotoelétrons a cada pulso de laser.

A garrafa magnética utilizada e que será descrita aqui é um caso particular de um analisador de tempo de voo de fotoelétrons, para o qual tem-se uma alta eficácia de captura de elétrons. Esta garrafa fornece espectros de tempo de voo de elétrons porém a interpretação destes resultados deverá ser feita segundo o modo como ela foi operada. Estes diferentes modos de operação são dois, a saber: um modo de operação coleta os fotoelétrons provenientes da ionização das moléculas durante a varredura de comprimento de onda do laser; no outro modo, não se realiza a varredura com o laser (comprimento de onda fixo), mas provoca-se uma variação do tempo de voo dos fotoelétrons para a obtenção da energia dos mesmos. Esta medida da energia dos fotoelétrons converte-se na medida da energia em excesso entregue ao sistema ionizado, através da qual obtemos informações sobre a distribuição de energia interna da molécula mãe e dos íons formados.

II.5.3.2 Descrição e princípio de funcionamento da garrafa magnética

Este espectrômetro foi desenvolvido por P. Kruit e F. H. Read [52] com o objetivo

II.5.3.2 Descrição e princípio de funcionamento da garrafa magnética

de se coletar, com a maior eficiência possível, fotoelétrons produzidos em um pequeno volume de gás e medir a energia destes fotoelétrons através da técnica de tempo de voo. Para a técnica REMPI, esta alta sensibilidade é extremamente importante, devido à baixa produção de fotoelétrons por pulso de laser, inerentes ao processo de ionização a múltiplos fótons.

De fato, estudos REMPI implicam na maioria dos casos em fortes intensidades de laser, obtidos geralmente pela focalização do laser num pequeno volume de interação. Neste pequeno volume de interação (alguns 10^{-4} mm³), o efeito de carga espacial limita a resolução, através da formação de campos locais que são capazes de interferir na energia cinética dos fotoelétrons., e não pode ser limitado a menos que se diminua o número de fotoelétrons produzidos por pulso de laser, bem como a densidade de moléculas neutras na região de interação. Desta forma, ao se trabalhar em pressões relativamente baixas na região de interação (10^{-3} a 10^{-4} mbar), surge a necessidade de ter a mais alta eficácia de detecção possível. Este problema foi contornado por P. Kruit e F. H. Read quando os mesmos utilizaram um gradiente de campo magnético.

Este espectrômetro utiliza como princípio um campo magnético não homogêneo para conduzir os elétrons, portadores de energia cinética, da região de interação, dispersando-os segundo suas energias iniciais na zona de detecção. Para isto, o espectrômetro é construído de forma que, a região onde ocorre a interação do laser com a molécula neutra possua uma grande intensidade de campo magnético ($B_i \sim 1$ Tesla, denominada de região de campo forte) e a região de dispersão e detecção tenha um campo 1000 vezes menor ($B_f \sim 10^{-3}$ Tesla, denominada de região de campo fraco) (Figura 11). Devido à forma de garrafa destas linhas que representam o campo magnético, este espectrômetro recebe o nome de garrafa magnética. O transporte dos fotoelétrons neste ambiente se dá devido à velocidade que os mesmos possuem logo após a ionização, seguindo-se o princípio de que cargas em movimento (fotoelétrons) sob a ação de um campo magnético sofrerão a ação de um força conservativa (força de Lorentz), que as conduzirão na direção longitudinal do campo (direção ao detector). Logo, a partir do momento que um dos elétrons possui alguma componente de velocidade na direção do campo magnético, o mesmo será conduzido em direção ao detector segundo trajetórias helicoidais, como ilustrado na Figura 11. Este voo realizado na região de campo fraco servirá para separar em energia os fotoelétrons, de forma que os elétrons mais

II.5.3.2 Descrição e princípio de funcionamento da garrafa magnética

energéticos, apesar de possuírem uma trajetória helicoidal maior (maior raio síncrotron⁸), chegam antes dos menos energéticos

Deste ponto de vista, somente elétrons que possuem uma componente de velocidade com ângulo inicial $\theta_i < \pi/2$ serão guiadas em direção ao detector, limitando assim a coleta de fotoelétrons em 2π esferorradiano, ou seja, 50% dos fotoelétrons para uma distribuição angular isotrópica na região de ionização. Apesar desta limitação, esta taxa de coleta é bastante superior aos valores já mencionados para os analisadores eletrostáticos [53].

Considera-se que a variação do campo magnético sentido pelos fotoelétrons durante uma revolução dentro do seu novo movimento helicoidal continua pequena em relação ao campo total, tornando a transição entre as duas regiões adiabáticas, ou seja, sem perda de momento angular do elétron. O gradiente de campo magnético foi calculado por Kruit e Read de forma a satisfazer esta condição.

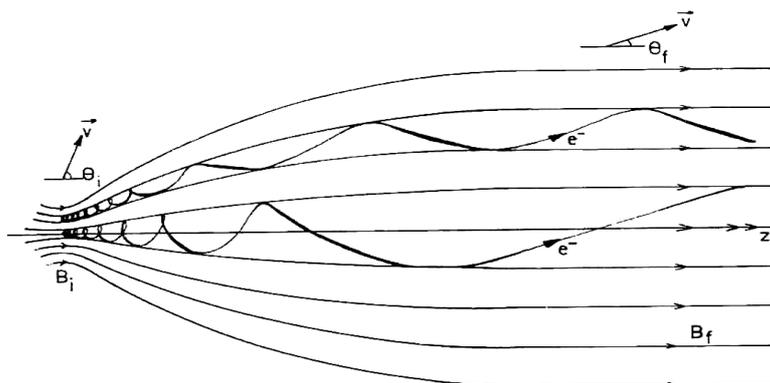


Figura 11: Formas das linhas que representam o campo magnético em direção região de campo fraco.

A câmara de ionização, na qual é aplicado o campo magnético forte, é constituída de um eletroímã de forma cilíndrica que funciona em regime de saturação, refrigerado a água. Este eletroímã possui quatro aberturas que permitem a passagem do feixe de laser, e a sua conexão com o sistema de vácuo. O campo magnético de 1 Tesla é criado por uma bobina de 7000 Ampere-volta, na qual se aplica uma corrente de 4 A. A região de campo fraco é constituída por um solenóide que é também percorrido por uma corrente de

⁸ Considerando um campo magnético B , o raio ciclotrônico, ou a orbita descrita por um elétron de carga e e velocidade v em torno deste campo será $r = m v \sin(\theta) / eB$

II.5.3.2 Descrição e princípio de funcionamento da garrafa magnética

4 A. O enrolamento da bobina é de início irregular (passagem campo forte/campo fraco), depois regular num comprimento de 50 cm. Envolvendo exteriormente este solenóide (tubo de voo) encontra-se uma grade, cujo objetivo é de tornar a região de voo dos elétrons livre de campos elétricos (quando aterrada), ou se necessário a partir da aplicação de potenciais adequados (denominamos por V_g neste trabalho) acelerar ou frear os fotoelétrons. No final do tubo de voo, encontra-se o detector do tipo MCP (microchannel plate)⁹.

A Figura 12 mostra uma representação da região de interação, com os eletroímãs sendo representados pelas zonas hachuradas. Nos mesmos pode-se observar o orifício de entrada do gás e o de entrada dos elétrons. Suas formas são foram pensadas de modo a produzirem uma variação de campo magnético segundo os critérios de Kruit e Read. Nota-se também na face de cada eletroímã a existência de eletrodos (isolados em relação ao espectrômetro e aos eletroímãs) e que podem ser submetidos a tensões V_1 e V_2 diferentes. Isto permite a aplicação de um campo elétrico suplementar de maneira a modificar o ângulo de aceitação efetiva do aparelho, que permite assim obter 4π esferorradiano, sendo muito úteis no estudo de elétrons de baixa energia.

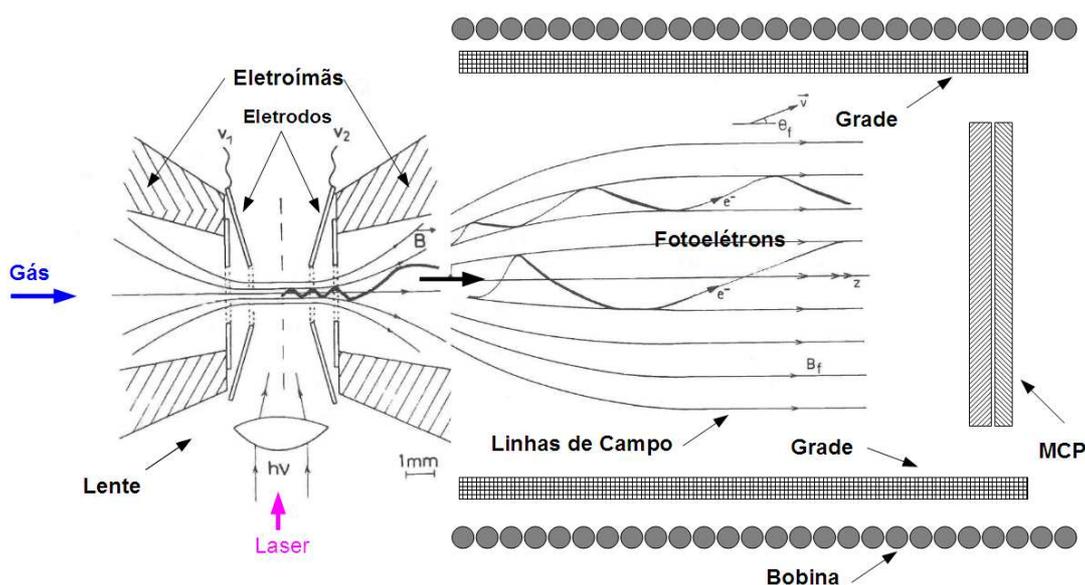


Figura 12: Esquema da região de interação e da região de campo fraco, apresentado sua simetria na direção z representada. Note que as regiões hachuradas à esquerda são os polos dos eletroímã.

⁹ O MCP utilizado conta com duplo estágio de aceleração, ou seja, configuração chevron.

A seguir, na Figura 13 uma foto da região de ionização.



Figura 13: Foto da região de ionização, eletrodos e parte do eletroímã.

A eficácia na detecção de elétrons e a resolução em energia são extremamente dependentes das condições de focalização do feixe laser. Esta focalização deve ser realizada no centro do dispositivo, onde as linhas de campo são bem mais concentradas, de forma a obter uma captação efetiva dos fotoelétrons. Dentre os ajustes, os mais críticos são os ajustes nas direções perpendiculares ao eixo do campo magnético. Uma primeira tentativa de observação de um espectro REMPI da molécula HC_3N deu-se utilizando uma lente de 150 mm de foco, colocada na entrada da garrafa e ajustada por um mecanismo de movimento denominado de 3-eixos, para tornar mais fino o ajuste na região de ionização. Esta lente se mostrou muito bem adaptada para estudos REMPI do acetileno, porém não foi o mesmo caso para o HC_3N .

O problema foi resolvido ao se instalar um sistema de 3-eixos (para vácuo), no qual foi possível colocar um suporte para lente no interior da garrafa magnética, próximo da zona de ionização, permitindo assim, a utilização de uma lente de foco mais curto 75 mm. O uso de lentes de foco mais curta é interessante pois com elas é possível obter-se uma maior densidade de potência, neste caso, multiplica-se por 4 $(f'/f)^2$.

O sistema de vácuo, em série, conta com uma bomba de vácuo tipo mecânica e outras duas do tipo turbomolecular, sendo uma (60 litros/s) dedicada à região de ionização

(campo forte) e outra (520 litros/s) à região do tubo de voo (campo fraco). O gás é introduzido na região de ionização através de um orifício no eixo axial do polo oposto ao do tubo de voo. O controle do fluxo de gás se dá por uma válvula do tipo Granville-Phillips na entrada do espectrômetro.

A entrada de moléculas se dá por um orifício de 2 mm, de forma contínua, produzindo um jato molecular do tipo efusivo. Neste tipo de fonte molecular, o número de colisões no orifício que produz o jato é muito baixa (livre caminho médio das moléculas no orifício é da ordem ou ligeiramente maior que o seu diâmetro), não mudando muito a forma da dispersão de velocidades (Maxwelliana). A pressão de trabalho antes do orifício é da ordem de 700 mbar, que induz uma pressão da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mbar na região de ionização.

II.5.4 Espectros REMPI: seus tratamentos e suas calibrações

II.5.4.1 Espectros de ionização REMPI

Os espectros são obtidos utilizando-se um dos modos de operação da garrafa magnética, no qual se coleta todos os elétrons sem fazer distinção de suas energias. Este modo de medida segue o seguinte protocolo:

1. Disparado por uma central de sincronização, o laser de excímero estimula o laser de corante a uma taxa de 10 Hz. Através de um fotodiodo rápido, disposto na saída do laser excímero, é gerado um pulso que inicia o tempo de medida do osciloscópio LeCroy 9420 (350 MHz). O pulso laser gerado pelo laser de corante num dado comprimento de onda é conduzido à zona de ionização por meio de prismas, onde é focalizado.
2. Ocorrido o processo de ionização, os fotoelétrons são conduzidos ao MCP. O sinal gerado, é amplificado e enviado a uma das entradas do osciloscópio. Na outra entrada do osciloscópio, conecta-se o sinal oriundo de outro fotodiodo rápido (situado na janela oposta à entrada do laser na garrafa) e que é usado para

normalizar a intensidade dos pulsos de laser.

3. Todos os dois sinais são levados para um computador, que através de um programa dedicado também é responsável pelo comando de varredura do laser de corante. Neste programa, escolhe-se duas janelas por canal, uma contendo essencialmente o sinal e outra uma parte representativa do ruído. O programa toma a área referente ao sinal e subtrai o ruído correspondente, o que elimina também problemas de “off-set” ou linha de base. Isto é feito pela quantidade de pulsos de laser que desejarmos, acumulando numa média. Feito isto o programa registra o resultados: a área do sinal produzido pelos elétrons e a área do sinal devido ao fotodiodo, juntamente com o comprimento de onda do laser de corante. Após o registro, o programa comanda um novo deslocamento em comprimento de onda do laser de corante e o processo de aquisição de sinal se reinicia.

Um exemplo de um de espectro de tempo de voo de fotoelétrons obtido da molécula de HC₃N, mais especificamente sobre o estado de Rydberg $4s0_0^{0-10}$ do HC₃N à 367.20 nm (81697.96402 cm⁻¹ à 3 fótons), é mostrado na Figura 15 a seguir e será utilizado nas seções que se seguem para exemplificar os procedimentos seguidos neste trabalho. Este tipo de estado $\dots 0_0^0$ possui também a denominação de banda de origem, pois é oriunda de uma transição do fundamental para um estado de Rydberg (vertical), sem apresentar nenhuma vibração (seja do estado de Rydberg ou do cátion). É interessante apresentar neste ponto dois exemplos de transições que ilustram a notação tomada neste trabalho com relação às transições de Rydberg (Figura 14). Estes exemplos referem-se aos estados $4s0_0^0$ e $4s2_0^2$ do HC₃N. Note que o estado de Rydberg excitado é o 4s que no primeiro caso não possui vibração enquanto que o segundo possui duas quantas de vibração ν_2^+ . Note que a conversão do estado de Rydberg para o estado catiônico mais provável é aquela para o qual $\Delta \nu = \nu^+ - \nu_{Ryd}$, dado o paralelismo e semelhança entre as curvas de Rydberg e do cátion, como já foi comentado anteriormente.

10 Notação: orbital eletrônico de Rydberg (4s) mais a vibração observada na transição, simbolizada pelo

termo 0_0^0 (sem vibração neste caso) $4s \quad \underbrace{0}_{\text{número da vibração observada}} \quad \begin{matrix} 0 \rightarrow \nu' (\text{Rydberg}) \\ 0 \rightarrow \nu'' (\text{fundamental}) \end{matrix}$

II.5.4.1 Espectros de ionização REMPI

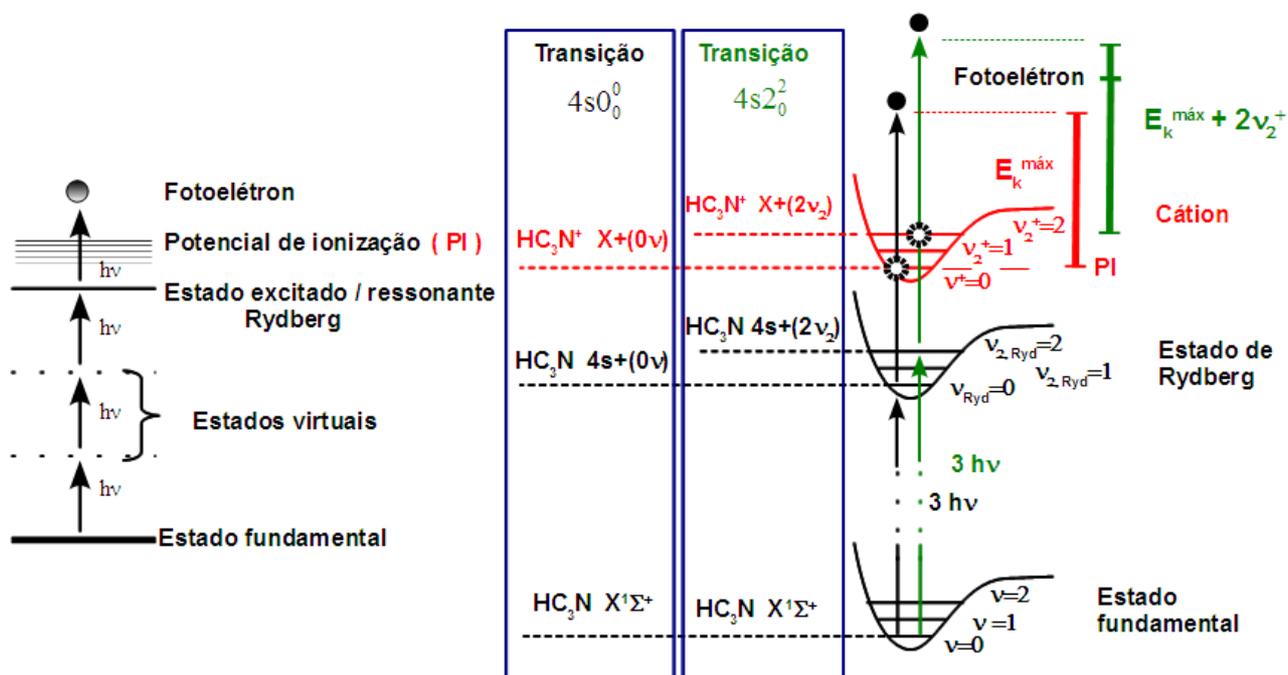


Figura 14: Esquema de transição e a sua notação, aplicada à molécula de HC_3N . Note que $E_k^{\text{máx}}$ é a máxima energia cinética que é possível fornecer a um elétron através dos múltiplos fótons menos o potencial de ionização, $4h\nu - P_i$.

Voltando ao espectro de fotoelétrons, este é o ponto de partida para a obtenção de um espectro REMPI, pois como dito, é no qual fixamos as duas janelas e integramos o sinal contido para obter a quantidade de fotoelétrons emitidos neste comprimento de onda, procedimento repetido no próximo comprimento de onda da varredura.

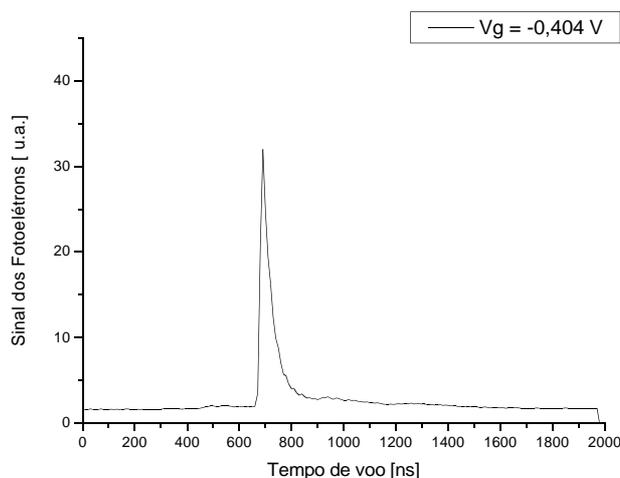


Figura 15: Aspecto de um espectro de tempo de voo de fotoelétrons, obtido após uma média de 200 pulsos de laser sobre o estado $4s0_0^0$, a 367,20 nm ($81697,96 \text{ cm}^{-1}$ a 3 fótons).

II.5.4.2 Espectros de tempo de voo

O modo de operação da garrafa magnética para aquisição de espectros de tempo de voo é diferente do modo para espectro REMPI. A começar, neste modo a variação do potencial aplicado à grade é de fundamental importância, bem como a forma de registrar os espectros. O resultado a ser obtido estará baseado na diferença de tempo de voo dos fotoelétrons, segundo suas energias, já discutido anteriormente. De posse de uma expressão matemática específica para este tipo de espectrômetro (garrafa magnética), pode-se obter uma relação entre a energia do fotoelétron e o tempo de voo a partir da região de ionização [52] e [53]. Esta relação se apresenta na forma:

$$T(ns) = T_0 + \frac{L\sqrt{m_e/2}}{\sqrt{E(eV) + V_0 + V_g}}$$

L : comprimento do tubo de voo [m]

$E(eV)$: Energia cinética dos fotoelétrons

T_0 : Origem do tempo [ns]

V_0 : correção da energia [eV]

V_g : tensão aplicada à grade [V]

(11)

O parâmetro T_0 é um termo corretivo que depende essencialmente das condições de lançamento da medida. O termo V_0 dá conta de mudanças da energia cinética dos fotoelétrons provocadas na região de interação. Esta correção da energia cinética deve ser introduzida, pois os eletrodos nunca estão exatamente aterrados o que induz a presença de “potenciais de contato”, que participam de fato na mudança da energia cinética do fotoelétrons. Estes potenciais são devidos à adsorção de moléculas sobre a superfície, e são de difícil quantificação no momento da medida. No entanto, os mesmos permanecem estáveis na presença de um fluxo contínuo de gás.

A aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos (V_1 e V_2 na Figura 12) pode contribuir enormemente para o termo V_0 . Os parâmetros T_0 e V_0 da relação (11) são determinados ao se efetuar uma calibração do tempo de voo em energia. O método mais comumente utilizado consiste em utilizar um gás para o qual a energia da espécie neutra e do íon correspondente são precisamente conhecidas para se deduzir a energia do fotoelétron produzido.

A resolução em energia deste espectrômetro, função do tempo de voo T , é determinada pela relação $\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta T}{T}$, e como em todo espectrômetro de tempo de voo, esta resolução não é constante. Esta medida indireta da energia cinética através da medida experimental do tempo de voo é proporcional ao recíproco da velocidade, isto é, da energia cinética, $E^{-1/2}$, logo, a resolução de fato varia com $E^{3/2}$ [54], motivo pelo qual é bem adaptada ao estudo de elétrons de baixa energia (<5 eV). Consegue-se obter resoluções da ordem de 2 mV [55] com analisadores de tempo de voo simples.

Na ausência de cargas parasitas, a incerteza no tempo vem de todas as outras fontes de incerteza da cadeia de medida, como por exemplo, a duração do pulso de radiação do laser. Por outro lado, incertezas relacionadas verdadeiramente ao espectrômetro recaem sobre a medida do tempo e provém de uma anisotropia da distribuição angular do aparelho (~ 2 a 8 ns no tempo total de voo) bem como flutuações devido aos campos parasitas (cargas sobre a grade por exemplo). A resolução em energia será sempre aumentada ao se tornar maior o tempo de voo T dos fotoelétrons. Daí a importância de uma grade antes do detector, na qual se pode aplicar potenciais (negativos) que servem para prologar o tempo de voo dos fotoelétrons, aumentando a resolução do espectrômetro.

A resolução típica deste tipo de espectrômetro na determinação da energia dos fotoelétrons é de 2-30 meV para elétrons de 1 eV. A consequência desta resolução é que os espectros não aportarão informações maiores do que vias de ionização vibracionais, salvo casos particulares (H_2 por exemplo, $B = 7,538 \text{ cm}^{-1}$), sendo a estrutura rotacional do HC_3N ($B = 0,1517 \text{ cm}^{-1}$) inacessível a esta resolução. O domínio de energia para fotoelétrons se estende de baixas energias, de alguns meV a 10 eV. Já os processos REMPI induzidos em moléculas no domínio visível próximo ao ultravioleta não conduzem a formação de fotoelétrons com energia superior a 3 eV, corroborando para a ideia de que a garrafa magnética é muito bem adaptada ao estudo de processos REMPI.

Uma das grandes dificuldades, ou desvantagem, deste tipo de espectrômetro é a determinação da energia absoluta dos fotoelétrons. É muito difícil determinar a energia E de um fotoelétron para valores inferiores a 0,05 eV, utilizando a relação aproximada de tempo e energia (11). Por outro lado, esta relação de tempo e energia torna-se inadequada para elétrons de energia muito baixas ($<0,4 \text{ eV}$) e a calibração de energia necessita, para este domínio de energias, a determinação precisa dos potenciais de contato. Ao se trabalhar neste domínio, expressões analíticas diferentes [56], outros métodos de calibração e até procedimento para determinação dos potenciais de contato [57] são sugeridos para melhorar a precisão da medida.

II.5.4.2.1 Exemplo de um espectro de tempo de voo e sua calibração

Este estudo é também denominado de PES (PhotoElectron Spectroscopy) ou espectroscopia de fotoelétrons e trata-se de uma técnica de medida da energia cinética dos fotoelétrons produzidos à partir da ionização de uma molécula de interesse, utilizando fontes de ultravioleta de vácuo. Tem-se que a partir de interpretações aproximadas, baseadas no “teorema de Koopmans¹¹” pode-se obter as energias dos orbitais atômicos ou moleculares.

Para ilustrá-lo, tomamos novamente o estado de Rydberg $4s0_0^0$ do HC_3N , a 367,20 nm ($81697,96 \text{ cm}^{-1}$ ou 10,13 eV à 3 fótons), mas desta vez obtendo espectros de

11 Apesar de ser considerado como teorema, na verdade trata-se de uma aproximação que diz que o potencial de ionização é bem representado pela energia do orbital do qual ele foi ejetado, sem qualquer reorganização dos outros elétrons do íon formado.

II.5.4.2.1 Exemplo de um espectro de tempo de voo e sua calibração

tempo de voo aplicando diferentes potenciais à grade que envolve o tempo de voo (Figura 16). A aplicação destes potenciais permite acelerar ou retardar os fotoelétrons de maneira controlada, sem alterar as suas trajetórias. Este procedimento gera uma coleção de tempos de voo em função da tensão aplicada à grade, que se comportam segundo à relação 11 anteriormente apresentada.

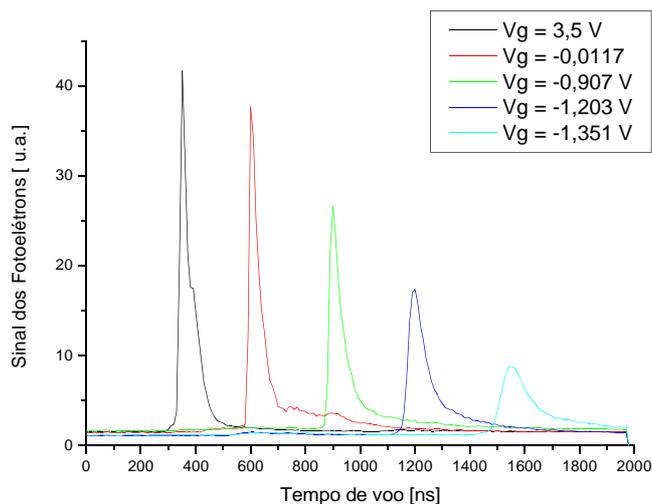


Figura 16: Espectros de tempo de voo adquiridos a diferentes potenciais da grade.

Este procedimento de calibração deve ser realizado sobre uma transição conhecida (método denominado auto-calibração) para que, a partir de seu valor, possamos determinar qual a energia cinética máxima ($E_k^{\text{máx}}$) que os fotoelétrons terão ao serem ionizados. Para o caso REMPI (3+1) (Figura 17), que usa três fótons para promoverem a transição e um para ionizar, o valor de $E_k^{\text{máx}}$ é dado quatro vezes a energia de um fóton menos o valor do potencial de ionização.

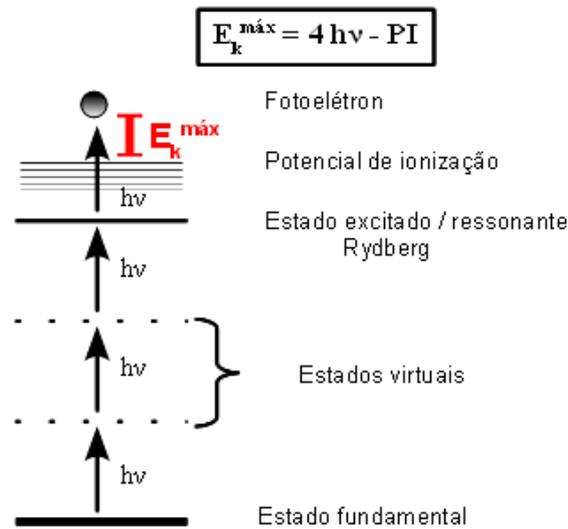


Figura 17: Esquema de uma excitação REMPI (3+1).

A coleção de pontos (tempos de voo em função da tensão aplicada à grade) é então ajustada pela relação 11. Do ajuste destes pontos, é possível extrair quantidades que posteriormente são relacionadas com T_0 e V_0 . O procedimento em si consiste em realizar o ajuste dos pontos a partir da relação 11 reescrita de maneira a facilitar o ajuste (veja o quadro de parâmetros de ajuste na Figura 18, $y = 844 \cdot (x+B)^{-(0,5)} + A$). A partir dos valores obtidos para A e B do ajuste, faz-se a analogia com relação (11). De fato, T_0 é um parâmetro obtido diretamente ($A=T_0$), já V_0 é obtido a partir de uma subtração simples do parâmetro de ajuste B e a energia cinética máxima $E_k^{\text{máx}}$ ($V_0 = B - E_k^{\text{máx}}$). Observa-se que o termo $L\sqrt{m_e/2}$, que relaciona o comprimento do tubo de voo e a massa do elétron, foi substituído pelo valor experimental de 844 s, valor este que foi obtido para a mesma garrafa magnética em experiências de calibração anteriores [58].

II.5.4.2.1 Exemplo de um espectro de tempo de voo e sua calibração

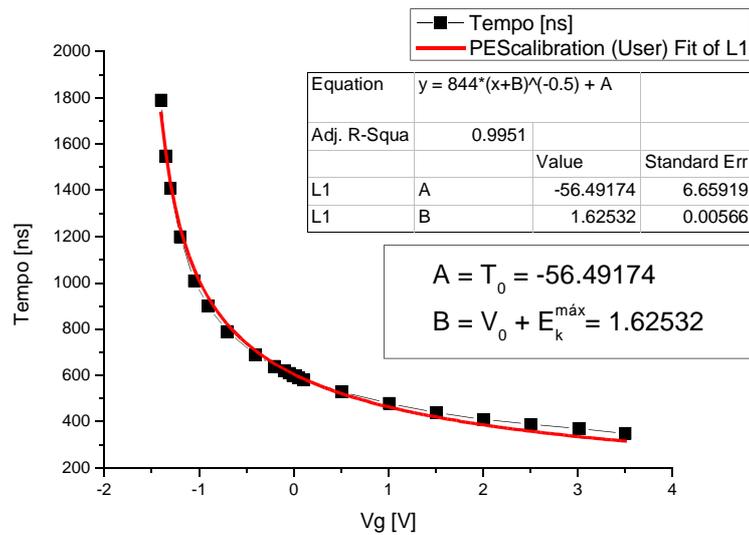


Figura 18: Ajuste do tempo de voo em função do potencial aplicado a grade segundo a relação 11.

Todo este trabalho tem a sua recompensa, pois V_0 permanece constante no curso de uma medida, na qual se mantém um fluxo constante de gás e, é claro, não se incide com o laser sobre os eletrodos (o que acarreta uma mudança considerável de V_0). Mais precisamente, após ter obtido os valores de V_0 e T_0 a um comprimento de onda conhecido (que pode também ser interpretado, neste trabalho, como um estado de Rydberg conhecido energeticamente), pode-se determinar a energia dos elétrons que chegam em tempos diferentes daqueles que foram usados para a calibração, bem como a um outro comprimento de onda (utilizando a relação 11 e os parâmetros calibrados).

Na Figura 19 (esquerda), é apresentado um exemplo de uma distribuição de energia cinética dos fotoelétrons obtida a partir da transformação do espectro de tempos de voo (Figura 15). Para tal, utilizou-se a relação 11 ajustada dos parâmetros encontrados no estudo apresentado na Figura 18.

Estes mesmos elétrons, por sua vez podem ter a sua energia cinética relacionada à energia do cátion (Figura 19 à direita), o que é extremamente útil quando se faz uma calibração sobre uma banda de origem. Isto é equivalente a se posicionar o referencial de energia sobre o valor da transição e se observar a partir daí através das energias dos fotoelétrons, as energias de outras transições. Para isto, relaciona-se a energia do fotoelétron através de $E(eV) = E_k^{max} - E_{ion} = (4h\nu - P_i) - E_{ion}$ gerando a partir da relação (11)

II.5.4.2.1 Exemplo de um espectro de tempo de voo e sua calibração

$$E_{ion} = E_k^{max} + V_0 + V_g - \left(\frac{844}{T - t_0} \right)^2 . \quad (12)$$

A partir da relação (12) acima, é possível tornar um espectro de tempo de voo em um espectro de energia interna do íon como se segue na Figura 19 (direita).

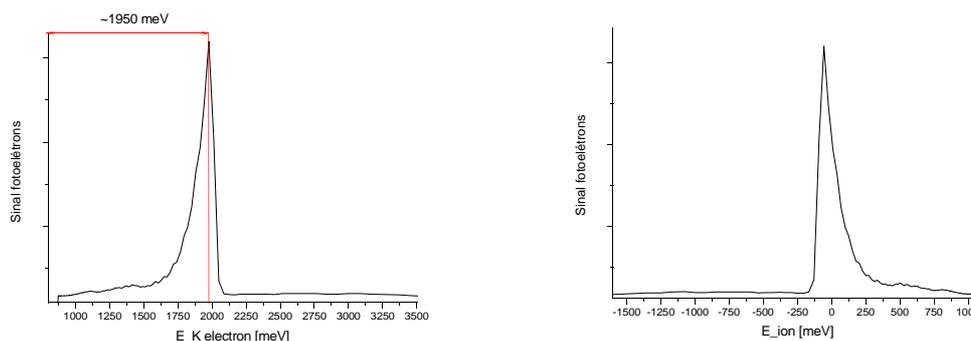


Figura 19: À esquerda, espectro de tempo de voo dos fotoelétrons do HC_3N convertido em energia cinética do fotoelétron e à direita, o mesmo espectro de tempo de voo convertido em espectro de energia do cátion HC_3N para o estado $4s0_0^0$.

Note no espectro à direita da Figura 19 (espectro em energia do cátion) que ao se realizar uma calibração sobre uma transição conhecida obteremos um espectro de fotoelétrons, cujos picos se localizam sobre energias precisas e relacionadas aos estados vibracionais do cátion. De outra forma, para o exemplo já citado, $4s0_0^0$, temos que por estarmos observando uma transição vertical (em relação a uma banda de origem, $v = 0$) de um estado vibracional fundamental ($v = 0$) encontramos o pico de fotoelétrons em torno $E_{ion} = 0$ meV, ou seja, sem nenhum quanta de vibração associado. Logo, se estivéssemos observando fotoelétrons oriundos de estados vibracionais elevados ($v' \neq 0$, deslocados do quanta de vibração e/ou rotação) o pico exibiria, em deslocamento energético com relação à origem, este valor de excitação. Vale lembrar que este quanta de vibração corresponde à vibração do estado do cátion para o qual o estado de Rydberg converge.

Já o espectro da esquerda, em energia cinética do fotoelétron exibe a energia aportada ao elétrons pelos quatro fótons diminuída da energia do potencial de ionização, conforme o esquema desta distribuição de níveis de energia do cátion HC_3N , mostrado na Figura 20 abaixo, na qual são dispostos os limites inferiores para os quatro primeiros estados excitados do cátion HC_3N^+ mais o fundamental. Note que é disposto também os

limitares dos processos a três e a quatro fótons.

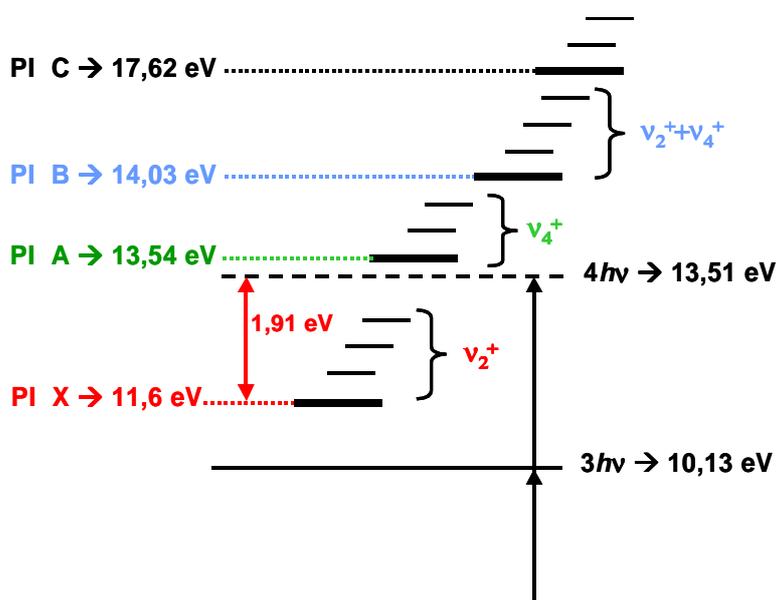


Figura 20: Esquema (fora de escala) dos níveis energéticos dos primeiros estados iônicos (PI X até C) do cátion HC_3N^+ .

Finalmente, utilizando-se o valor da energia do estado de Rydberg excitado, $81697,96 \text{ cm}^{-1}$, o valor do potencial de ionização do estado fundamental do cátion (para onde o elétron de Rydberg convergiu), $93562,5 \text{ cm}^{-1}$, e o valor da constante de Rydberg

$109737,31 \text{ cm}^{-1}$ em $T_{n,l,\lambda} = T_\infty - \frac{Z^2 R_y}{(n - \delta_{l,\lambda})^2}$ [equação (3)] extraímos 0,96 como defeito

quântico. De fato, só se pode afirmar qual foi o estado iônico para o qual o elétron de Rydberg convergiu após inspeção dos resultados que apontem o número de fótons que participaram da transição (método apresentado na seção seguinte) e da inspeção dos espectros de energia dos fotoelétrons.

Um detalhe final é que experimentalmente ao se produzir espectros sobre uma grande região de energia com lasers sintonizáveis temos que contornar o fato que muitas vezes somente um corante não será suficiente para cobrir toda região, em comprimento de onda, referente a uma progressão vibracional de uma dada vibração, por exemplo. Em outras palavras, ao se realizar o estudo de tempo de voo dos fotoelétrons (e todo o processo de calibração da garrafa magnética), o mesmo estará restrito à região coberta pela banda, espectral do corante. Desta forma, procura-se produzir varreduras em

comprimentos de onda que se superpõem, sobre transições importantes, de forma a poder relacionar as progressões vibracionais.

II.5.4.3 Estudo da intensidade do laser e do número de fótons

Para se ter certeza da quantidade de fótons que participam de uma dada transição ou obter a ordem da transição, é necessário fazer um estudo que denominamos de estudo de intensidade. Este estudo é realizado sobre todas as transições importantes do espectro REMPI do HC_3N , e tem por princípio variar a intensidade do laser (números de fótons) e observar o resultado sobre o número de fotoelétrons produzidos. Para tal fim, utilizamos diferentes combinações de filtros de absorção, gerando diferentes espectros de tempo de voo a diferentes intensidades.

Foi experimentado também a possibilidade de variar a intensidade do laser de excitação (excímero), mas a análise dos resultados mostrou ser tal procedimento instável, possivelmente por induzirmos uma mudança na região onde se produz a descarga elétrica na câmara de ionização do laser de excímero, conduzindo uma mudança no caminho ótico, o que é crítico para a garrafa magnética.

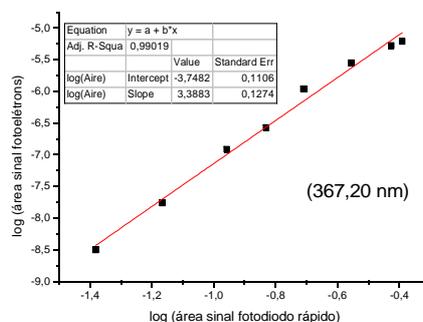
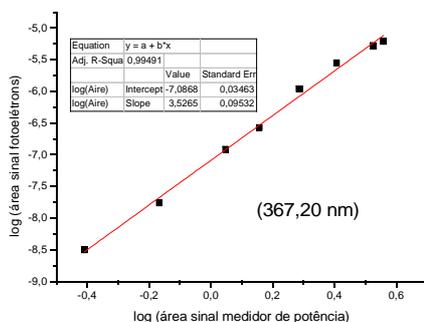
O registro da intensidade dos pulsos lasers foi feita com a ajuda de um fotodiodo rápido e de um medidor de potência laser, ou seja, dois métodos distintos assegurando os resultados.

A partir destes resultados, intensidade do pulso de laser e números de fotoelétrons produzidos, que é proporcional à área do pico de tempo de voo, pode-se plotar os seus logaritmos, segundo a relação (9). O resultado desta ação irá gerar um conjunto de pontos que estarão compreendidos num seguimento de reta cujo coeficiente angular é o número de fótons envolvidos no processo.

A Erro: Origem da referência não encontrada mostra o exemplo do resultado de um estudo de intensidade realizado sobre o estado do $4s0_0^0$ do HC_3N , mostrando que se trata realmente de uma transição REMPI (3+1). Era de se esperar uma reta com coeficiente angular igual a quatro, devido aos quatro fótons envolvidos no processo. Todavia, a última etapa (ionização) apesar de ser considerada como uma etapa saturada

II.5.4.3 Estudo da intensidade do laser e do número de fótons

e de probabilidade unitária na verdade não o é, isto devido ao fato de que competem com a mesma, processos de relaxação molecular não ionizantes, como a fluorescência, vibração, entre outros.



Desta forma, não é surpreendente que durante um estudo de intensidade sobre um estado suscetível à pré-dissociação encontremos um coeficiente angular inferior a quatro por exemplo, para o caso de REMPI (3+1).

II.5.4.4 Calibração do laser de corante

O laser a corante apesar de bastante preciso, com relação ao comprimento de onda afiado, necessita de uma calibração externa do seu comprimento de onda para melhor precisão da energia do fóton emitido.

Esta calibração se faz necessária também a toda troca de corante, pois neste instante temos que realizar ajustes, como o de cavidade por exemplo. Para isto, utiliza-se uma lâmpada de catodo oco feita de ferro (Fe) imerso em uma atmosfera rarefeita de neônio (Ne). A calibração do comprimento de onda por meio desta lâmpada aproveita-se do fenômeno da mudança de impedância de uma descarga elétrica sob o efeito de uma excitação laser e por conseguinte a medida da variação da corrente fornecida à lâmpada. Logo, ao se incidir um comprimento de onda do laser correspondente a uma transição do gás (Ne) ou do catodo (Fe) ocorrerá uma mudança na corrente de descarga, que é

monitorada por um osciloscópio.

Desta forma, o procedimento geral é capturar um espectro da variação da corrente de descarga da lâmpada em função do comprimento de onda sobre toda a região de trabalho do laser de corante utilizado. Este espectro estará com as transições referentes ao Ne e ao Fe em posições diferentes das tabeladas. Do ajuste entre o valor tabelado e o valor observado, é possível construir uma relação (normalmente uma equação linear) que será utilizada para a calibração dos espectros gerados com o corante. Este procedimento de calibração, feito num momento distinto do instante de varredura, foi necessário devido a impossibilidade de registro de mais que dois sinais pelo osciloscópio. Contudo, não causa problema algum, pois o mecanismo de movimento da rede do laser de corante e o feixe do excímero são extremamente estáveis.

II.5.4.5 Correção ar-vácuo

Para analisar as transições REMPI em cm^{-1} , é necessário transformar o comprimento de onda das medidas que foram feitas no ar (λ^{ar}) para comprimento de onda no vácuo ($\lambda^{vácuo}$). A transformação se faz segundo a seguinte relação ($\lambda^{vácuo} = \lambda^{ar} * \eta$), onde η é o índice de refração do ar no comprimento de onda dado, que é expresso pela relação de Edelen [59].

$$\eta = 1 + 10^{-7} * \left[643.28 + \frac{294981}{146 - \left(\frac{10^3}{\lambda^{vácuo}} \right)^2} + \frac{2554}{41 - \left(\frac{10^3}{\lambda^{vácuo}} \right)^2} \right] \quad (13)$$

Para simplificar um pouco o processo de calibração e considerando que a resolução do laser a corante é de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, faz-se a aproximação de trocar ($\lambda^{vácuo}$) por (λ^{ar}).

II.6. Resultados e Discussões

Cada transição REMPI sinalizada, deve ser acompanhada de estudos complementares: estudo de intensidade, que já foi comentado anteriormente no item II.5.4.3, que visa determinar a ordem de transição (quantos fótons participam da ionização); o estudo da energia cinética dos fotoelétrons (visto no item II.5.4.2); analogias com moléculas semelhantes (em número de elétrons e ligações π). Logo, como o relato do procedimento de atribuição utilizando estes estudos complementares para cada transição tornaria este trabalho excessivamente longo, nos restringimos à apresentação e discussão dos resultados nas seções seguintes.

II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton

O espectro de absorção de HC_3N foi analisado pela primeira vez por Connors e colaboradores [1], em 1974. Esta análise preliminar revelou a presença de estados de valência sobrepostos às séries Rydberg na região VUV entre 170 e 100 nm, ou entre 58.800 e 100.000 cm^{-1} . A maioria das bandas que são observadas apresentam alargamento mais ou menos importante, devido ao relaxamento rápido destes estados por pré-dissociação ou conversão interna. Variando a concentração do gás portador (neônio) em seus experimentos, os autores foram capazes de distinguir claramente as bandas de Rydberg, muito sensíveis a efeitos de pressão (significativos deslocamentos espectrais), das bandas de valência que são menos sensíveis a estes efeitos de pressão. Além disso, Connors e colaboradores calcularam através de métodos auto-consistentes as energias dos orbitais moleculares do HC_3N . Este cálculo permitiu que propusessem, através do teorema de Koopmans, potenciais de ionização para os quatro primeiros estados do cátion, em bom acordo com os valores experimentais observados por espectroscopia de fotoelétrons feita por Baker e Turner [17]. Além disso, as forças do oscilador para diferentes excitações de valência foram avaliadas no cálculo e permitiram a proposição de atribuições para as bandas de valência mais intensas observadas no espectro de

absorção. Connors e colaboradores finalmente analisaram as transições de Rydberg mais intensas sob a forma de duas séries R e R', acompanhadas por progressões vibracionais menos intensas. A partir do defeito quântico obtido, eles atribuíram a série R a uma série ns e a série R' a uma série np.

Até a presente data, a análise de Connors e colaboradores continua a ser a única análise publicada sobre o espectro de absorção da HC₃N. O espectro recentemente publicado pela Ferradaz e colaboradores [31], apesar de ter melhor resolução que o de Connors, não foi reanalisado. Neste trabalho, os autores se preocuparam sobretudo com efeitos da temperatura sobre as curvas de absorção e a implicação planetológica. Por isso, retomamos a análise de Connors e colaboradores [1] e utilizamos o espectro de Ferradaz [31], publicado recentemente, na região da série de Rydberg acima de 76.000 cm⁻¹ (abaixo de 131,5 nm). Embora a análise de Connors tenha sido muito pertinente no que diz respeito às transições de valência, ela continua sendo muito preliminar e incompleta no que diz respeito às transições de Rydberg.

Como o objetivo principal desta tese é caracterizar melhor os estados de Rydberg do HC₃N observados por espectroscopia REMPI a 3 fótons, procuramos inicialmente reunir toda informação relevante sobre os seus estados de Rydberg. Logo, um primeiro passo natural é a observação minuciosa do espectro de absorção em termos de suas estruturas de Rydberg, pois o mesmo exhibe estruturas parecidas ao espectro REMPI. Por isto, nos focamos primeiramente nas bandas de Rydberg a um fóton, retomando a análise de Connors, corrigindo uma parte de suas atribuições e completando as atribuições vibracionais das bandas observadas. Esta análise foi corroborada pela observação conjunta com os espectros de REMPI a 3 fótons e confirmada pelos espectros de fotoelétrons registrados. Para maior clareza, apresentamos a análise dos espectros REMPI a 3 fótons primeiro.

A estrutura dos estados de Rydberg do HC₃N pode ser comparada ou à estrutura de moléculas isoeletrônicas C₄H₂ e C₂N₂ (26 elétrons) que possuem duas ligações triplas (duas ligações C≡C e C≡N, respectivamente), ou à estrutura de moléculas precursoras C₂H₂ e HCN (14 elétrons) que comportam somente uma ligação tripla (C≡C e C≡N, respectivamente). O diagrama da Figura 4 indica que os estados de Rydberg que

II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton

convergem para o primeiro limite de ionização (estado $X^2\Pi$ do cátion) correspondem a uma excitação do orbital molecular π mais externo (2π para o HC_3N e $1\pi_g$ para C_4H_2 e C_2N_2) para um orbital de Rydberg $n\lambda$. Como já foi dito anteriormente, o orbital 2π do HC_3N é uma combinação de dois orbitais π , localizados sobre uma ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$, e sobre outra ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$, devido à deslocalização de elétrons π . Esperamos então observar espectros de Rydberg com um aspecto intermediário ao observado para C_4H_2 e C_2N_2 . Esta comparação é mostrada na Figura 22.

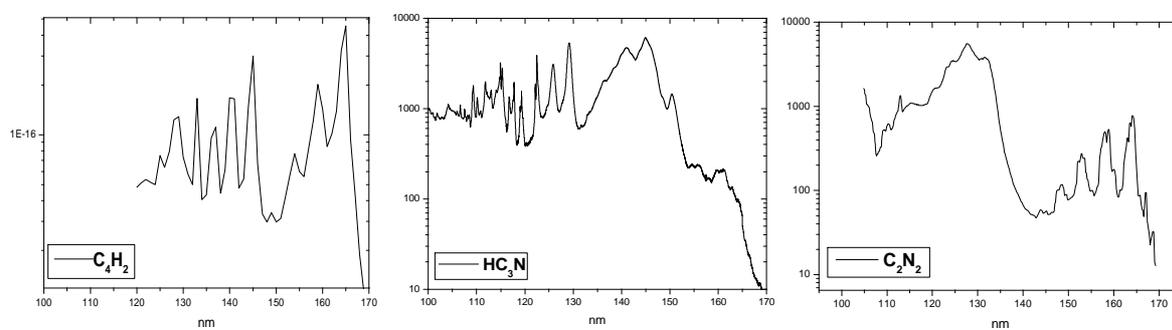


Figura 22: Espectros de absorção para as moléculas de diacetileno, C_4H_2 , cianoacetileno HC_3N e cianogênio C_2N_2

Embora o espectro de absorção C_2N_2 tenha um caráter totalmente difuso na região de Rydberg, vemos uma forte semelhança entre o espectro de C_4H_2 e HC_3N , onde algumas séries de Rydberg são espectralmente resolvidas, mesmo que as bandas observadas sejam alargadas pela pré-dissociação. Poderíamos então, nos basear na análise feita por Smith sobre C_4H_2 [60]. Tal análise aponta duas séries de Rydberg que convergem para o mesmo potencial de ionização, designadas de $nR-X$ e $nR'-X$ e uma banda anormalmente intensa que conduz a um segundo potencial de ionização designada de $nR''-X$, posicionada entre as outras duas séries anteriores (interpenetrantes). Tem-se que os defeitos quânticos observados foram de $\delta = 0,5, 0,0$ e $0,8$ para $nR-X$, $nR'-X$ e $nR''-X$, respectivamente [60]. O surgimento, numa mesma região espectral, de diferentes séries de Rydberg convergindo para diferentes núcleos eletrônicos (iônicos) é um resultado esperado para o HC_3N por causa da proximidade de energia dos primeiros estados do cátion, $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$ e $B^2\Pi$. Outro ponto que cabe salientar é que os

II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton

resultados apresentados sobre o HC_3N por Smith [60] mostram também transições de valência intercaladas nos espectros de Rydberg, de forma semelhante ao espectro de Ferradaz [31] e Connors [1].

A semelhança entre os espectros de diacetileno, $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ e o $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{N}$ (HC_3N) permite sugerir que a excitação do último orbital π para um orbital de Rydberg se passa como se o elétron 2π estivesse localizado principalmente sobre a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, que sobre a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Se compararmos a série de Rydberg observada para o HC_3N com a da molécula de acetileno $\text{HC}\equiv\text{CH}$ [61] (Figura 23) a semelhança é também muito grande como veremos na análise detalhada. Esta observação se torna ainda mais chamativa se considerarmos o espectro de absorção de HCN , isoeletrônico de C_2H_2 , que é completamente difuso [62], confirmando que a excitação de um elétron π localizado na tripla ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ conduz a estados de Rydberg instáveis e alargadas por pré-dissociação (como já vimos em C_2N_2 , veja a Figura 22).

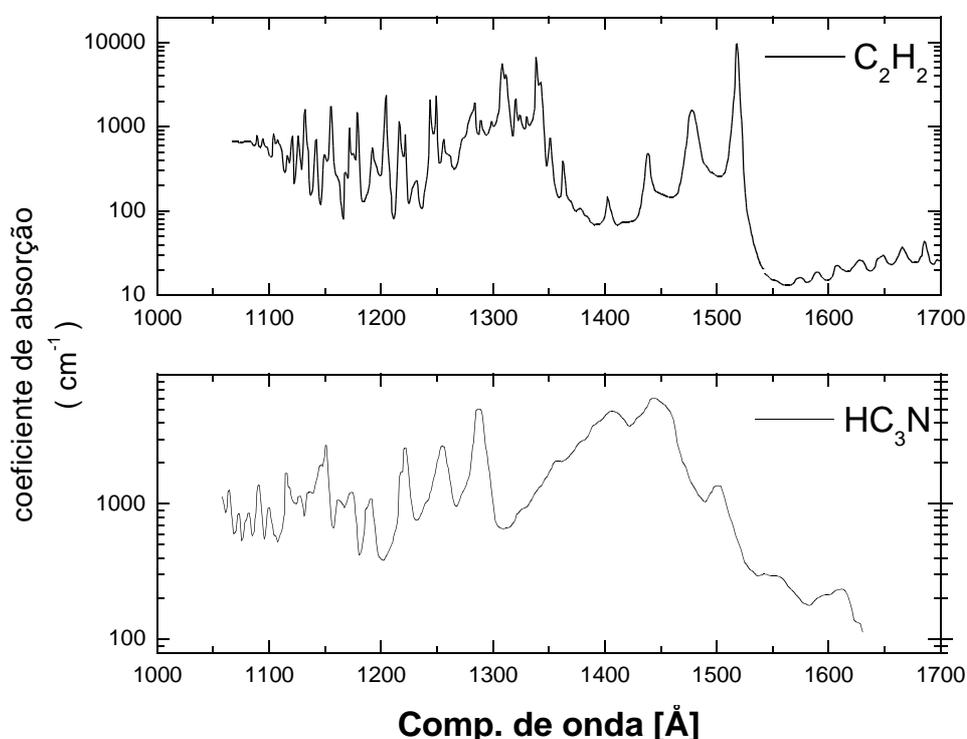


Figura 23: Região dos estados de Rydberg para a molécula de acetileno, C_2H_2 , e do HC_3N .

II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton

Para se reanalisar o espectro de absorção publicado por Ferradaz e colaboradores [31], nos apoiamos ora sobre a análise do diacetileno [60], ora na análise mais completa de acetileno. Note, no entanto, os seguintes dois pontos: primeiro, o espectro do acetileno é menos alargado por pré-dissociação e, portanto, mais bem resolvido. Por outro lado, as séries convergentes para o estado do cátion de acetileno não estão na mesma região espectral, devido à diferença significativa de energia entre o estado X e o estado A do cátion do acetileno.

Os termos propostos são resumidos na Tabela 7 e na Figura 24 para a região de 76000 a 90000 cm^{-1} , correspondente à região explorada com a técnica de REMPI a 3 fótons e discutido no parágrafo a seguir. A notação para a quarta e quinta coluna da Tabela 7 é: estado de Rydberg excitado, mais vibração observada, mais estado do cátion para o qual o elétron de Rydberg convergiu. A (Figura 24) apresenta o espectro de absorção do HC_3N obtido por Ferradaz [31] já devidamente atribuído por nós.

II.6.1 Atribuição dos espectros de absorção a um fóton

| Comp. de onda Connors e col. [1] (cm ⁻¹) | Comp. de onda Ferradaz e col. [31] (cm ⁻¹) | Comentários | Atribuição Connors e col. [1] | Atribuição Este trabalho | Def. Quântico δ Este trabalho |
|--|--|-------------------|----------------------------------|--|--|
| 66550 | 66486 | | $3s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ | | 0,99 |
| 77400 | 77420 | largo | $3R' 0^0 [X^+]$ | $3d\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 0^0 [X^+]$ | 0,39 |
| | 78316 | ombro | | $3d\sigma^1\Pi 4^1 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 4^1 [X^+]$ | 0,39 |
| | 79446 | largo | $3R' 2^1 [X^+]$ | $3d\sigma^1\Pi 2^1 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 2^1 [X^+]$ | 0,40 |
| | 80300 | ombro | | $3d\sigma^1\Pi 2^1 4^1 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 2^1 4^1 [X^+]$ | 0,41 |
| | 81443 | ombro | | $3d\sigma^1\Pi 2^2 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 2^2 [X^+]$ | 0,42 |
| 81690 | 81667 | intenso | $4s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ | | 0,96 |
| | 81876 | fino | $3R' 2^2 [X^+]$ | $3d\delta^1\Pi 0^0 [X^+]$ | 0,06 |
| | 83606 | ombro | | $3d\sigma^1\Pi 2^3 [X^+]$ ou $3d\pi^1\Sigma^+ 2^3 [X^+]$ | 0,42 |
| | 83623 | ombro | | ? | |
| | 83831 | | $3R' 2^3 [X^+]$ | $4s\sigma^1\Pi 2^1 [X^+]$ | 0,96 |
| | 84040 | | | $3d\delta^1\Pi 2^1 [X^+]$ | 0,06 |
| | 84368 | fraco | | ? | |
| 85070 | 84930 | | $4R' 0^0 [X^+]$ | $4d\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ ou $4d\pi^1\Sigma^+ 0^0 [X^+]$ | 0,43 |
| | 85098 | | | ? | |
| | 85675 | mediano, largo | | $3s\sigma^1\Pi 0^0 [B^+]$ | 1,00 |
| | 85976 | fraco | | $4s\sigma^1\Pi 2^2 [X^+]$ | 0,97 |
| | 86201 | ombro | | ? | |
| 86710 | 86727 | | $5s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ | $5s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+] +$ $3s\sigma^1\Pi 4^1 [B^+]$ | 0,99 0,99 |
| | 86848 | ombro | | ? | |
| | 87011 | Intense, fino | | $4d\delta^1\Pi 0^0 [X^+]$ | 0,09 |
| | 87157 | | | $4d\sigma^1\Pi 2^1 [X^+]$ ou $4d\pi^1\Sigma^+ 2^1 [X^+]$ | 0,42 |
| | 87695 | | | $3s\sigma^1\Pi 4^2 [B^+]$ | 0,99 |
| | 87886 | ombro | | $3s\sigma^1\Pi 2^1 [B^+]$ | 0,99 |
| 88470 | 88483 | | $5R' 0^0 [X^+]$ | $5d\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ ou $5d\pi^1\Sigma^+ 0^0 [X^+]$ | 0,35 |
| | 88942 | ombro | | $5s\sigma^1\Pi 2^1 [X^+]$ | 0,98 |
| 89220 | 89184 | | $6s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+]$ | $6s\sigma^1\Pi 0^0 [X^+] e$ $4d\delta^1\Pi 2^1 [X^+]$ | 0,99 0,09 |
| | 89414 | | | $4d\sigma^1\Pi 2^2 [X^+]$ ou $4d\pi^1\Sigma^+ 2^2 [X^+]$ e $4d\delta^1\Pi 0^0 [X^+]$ | 0,41 |

Tabela 7: Atribuição do espectro de absorção do HC₃N realizada neste trabalho, comparada com a realizada por Connors [1] utilizando-se do espectro de Ferradaz [31].

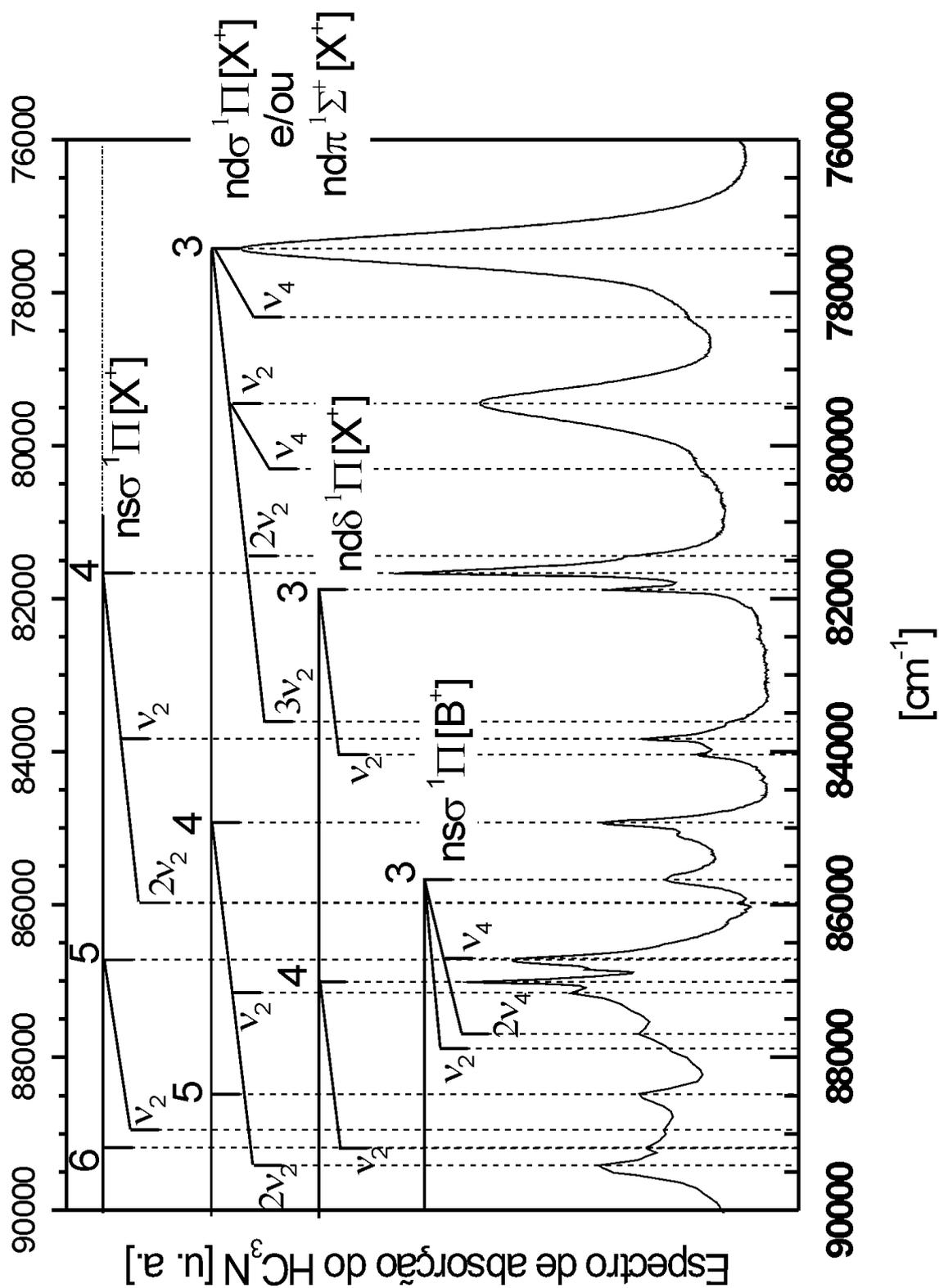


Figura 24: Espectro de absorção do HC_3N .

A análise se apoia sobre o modelo do átomo semi-unido detalhado a seguir.

De acordo com Mulliken [63] as propriedades eletrônicas dos estados moleculares de Rydberg podem ser descritas considerando a configuração de um átomo semi-unido correspondente, isto é, um átomo que possui o mesmo número de elétrons que a molécula possui em seus orbitais de valência. Isto se faz correlacionando os orbitais moleculares de valência aos orbitais atômicos do átomo em questão, excluído os orbitais internos centrados sobre os átomos. Logo, no caso do HC_3N , ao se excluir os orbitais internos ou de caroço nos resta 18 elétrons de valência. Temos então que tomar o átomo de Argônio para fazer a correlação, pois o mesmo possui também 18 elétrons e possui como o a molécula de HC_3N a última camada fechada.

Tomamos esta ideia, de átomo semi-unido, no intuito de procurar prever quais são as transições mais intensas que poderão ser observadas e o caráter dos orbitais envolvidos nestas transições. Na verdade, veremos na seção de resultados deste capítulo que este procedimento funciona muito bem.

A Figura 25 a seguir apresenta um diagrama desta correlação, no qual é apresentado a “figura” de átomo semi-unido e ilustra a correlação entre os últimos orbitais moleculares preenchidos $3p$ e (2π) do argônio e do HC_3N , respectivamente, sendo ambos no estado fundamental. A partir daí faz-se a construção das transições mais prováveis e que serão as mais intensas através da correlação entre os orbitais do argônio e do HC_3N . No diagrama só são representados os dois estados iônicos ($X^2\Pi$ e $A^2\Sigma^+$) para os quais os estados de Rydberg convergem, pois foram os únicos que observamos em nossas medidas.

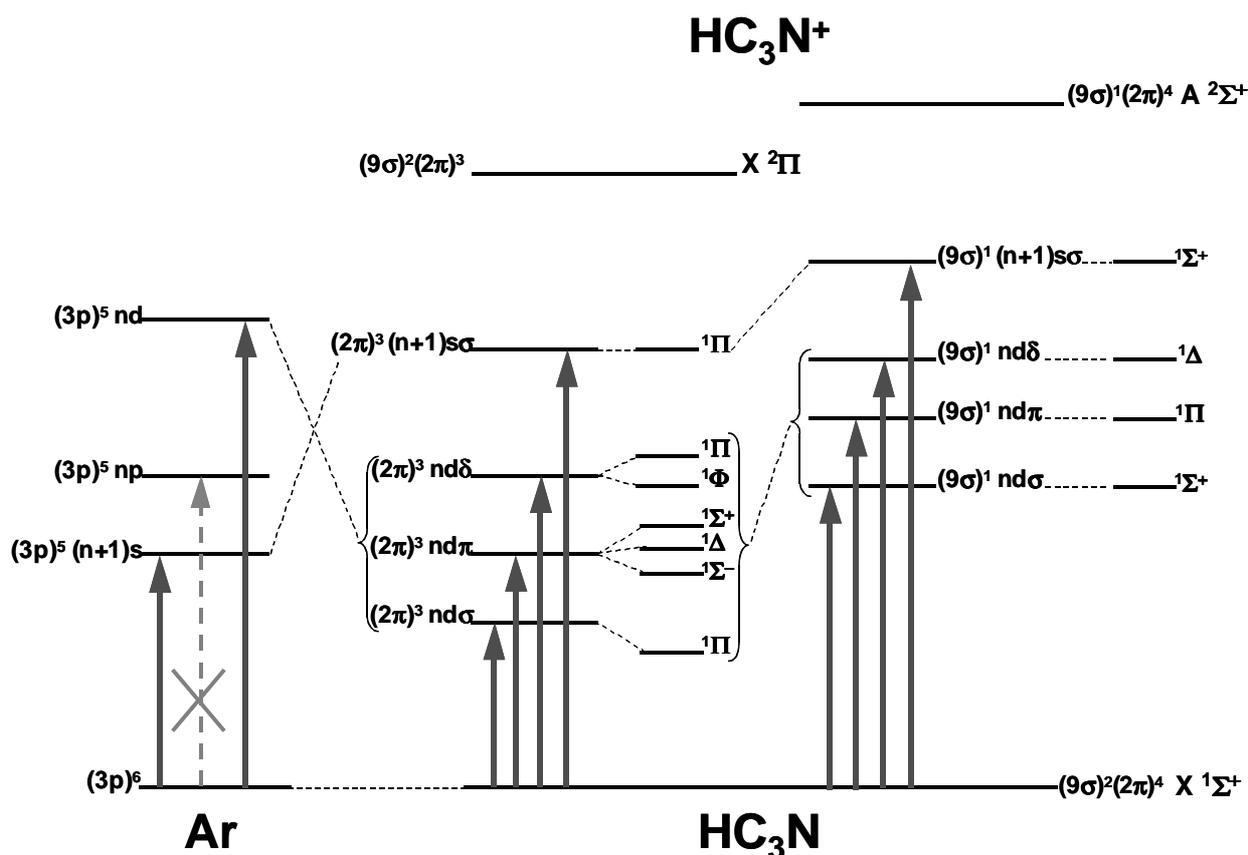


Figura 25: Diagrama esquemático da figura de átomo semi-unido para o HC₃N utilizando o Argônio.

Desta forma, a figura de átomo semi-unido sugere um caráter p para o orbital (2π) a partir do qual realizamos a ionização. Logo, as transições permitidas segundo o modelo de átomo semi-unido serão aquelas nas quais $\Delta l = \pm 1$, o que prediz um espectro de HC₃N dominado por transições para ns e nd ao se excitar um elétron por meio de um fóton em direção a um estado de Rydberg. Note que a transição np é representada como proibida na Figura 25. Além disto, o modelo do átomo semi-unido nos permite prever quais as transições de Rydberg que serão intensas, através da correlação entre as transições eletrônicas $3p \rightarrow (n+1)s$ e $3p \rightarrow nd$. A mesma regra $3p \rightarrow (n+1)s$ e $3p \rightarrow nd$ se aplica também as transições de Rydberg de núcleo iônico $A^2\Sigma^+$.

Note que foi representada a inversão de ordem dos orbitais moleculares $(n+1)s$ e nd no digrama. Esta inversão é baseada nos resultados dos estudos de PES de Baker e Turner [17], discutido anteriormente na Figura 4. Para estados de Rydberg convergindo para o cátion $B^2\Pi$, devemos observar as mesmas regras de seleção para aqueles convergentes sobre o estado $X^2\Pi$

Isso nos levou a confirmar a atribuição da série $n\sigma$ convergindo para o cátion X^+ , com um defeito quântico perto de 1 (0,99) e associá-lo a uma progressão vibracional em ν_2 , coerente com as bandas vibracionais observados no espectro de PES de Baker e Turner [17].

Por outro lado, re-atribuímos a série R' de Connors a uma série $n\sigma$ ou $n\pi$ ou a um recobrimento das duas, a partir da hipótese do átomo semi-unido acima. Connors tinha proposto atribuir a série R' a uma série $n\pi$ com base no valor do seu defeito quântico. Agora, se compararmos com a molécula de acetileno [64] os estados $n\sigma$ e $n\pi$ do C_2H_2 tem um defeito quântico relativamente alto, da mesma ordem de grandeza que os da Tabela 7 (cerca de 0,4) devido ao efeito de penetração no caroço. Esta série, $n\sigma$ ou $n\pi$ do HC_3N está acompanhada de uma progressão em ν_2 e ν_4 que confirma o carácter de Rydberg porque ν_2 tem o mesmo valor que ν_2^+ do cátion [17]. Os modos associados a ν_4 por outro lado, são novos e dão uma frequência de cerca de 900 cm^{-1} .

Alem disso, corrigimos algumas atribuições de Connors associadas a picos finos ao propor a observação de uma nova série $n\delta$, pouco penetrante (defeito quântico 0,06), em completo acordo com as observações feitas no espectro de absorção de acetileno. Essas novas atribuições são totalmente confirmadas pela análise REMPI-PES proposta no parágrafo seguinte.

Entre estas transições de Rydberg correspondendo quase todas a um núcleo iônico $X^2\Pi$ do cátion, isolamos alguns picos que atribuímos à transição para o estado $3s\sigma\ 1\Pi$ convergindo para o estado B do cátion, e sua progressão vibracional em ν_2 e ν_4 inteiramente consistente em frequência e intensidade com relação ao espectro de fotoelétrons de Turner e Baker [17]. Nesta região, não fomos capazes de separar a série Rydberg convergindo para o estado A do cátion.

Finalmente, a Tabela 7 merece um comentário sobre as diferenças por vezes significativas entre as posições das bandas espectrais medidas pelo Connors e colaboradores e aquelas medidas por Ferradaz e colaboradores. Estas diferenças são, em primeiro lugar devido à baixa resolução do espectro de Connors e colaboradores. (cerca de 70 cm^{-1}) e em parte a uma calibração absoluta de comprimento de onda bem aproximativa, especialmente no espectro de Ferradaz, o que poderia levar a um

deslocamento espectral aparente de $\pm 30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$.

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

A Figura 26 mostra um espectro REMPI a $(3 + 1)$ fótons registrado usando vários corantes (distinguidos pelas diferentes cores) entre 76.000 e 90.000 cm^{-1} (energia de 3 fótons) e normalizados em intensidade dentro de cada região espectral do corante pela lei da intensidade ao cubo (ver seção II.4). Esta normalização resta ainda aproximativa e imperfeita sobre as bordas de cada domínio do corante. Assim, esta normalização não foi utilizada na região espectral de maior energia pois proporcionava exageradas intensidades de sinal, devido a má avaliação do fluxo de fótons na borda do corante azul p-terphenyl. Logo, esta parte do espectro (entre 87.200 e 90.000 cm^{-1}) não é então corrigida em intensidade na Figura 26.

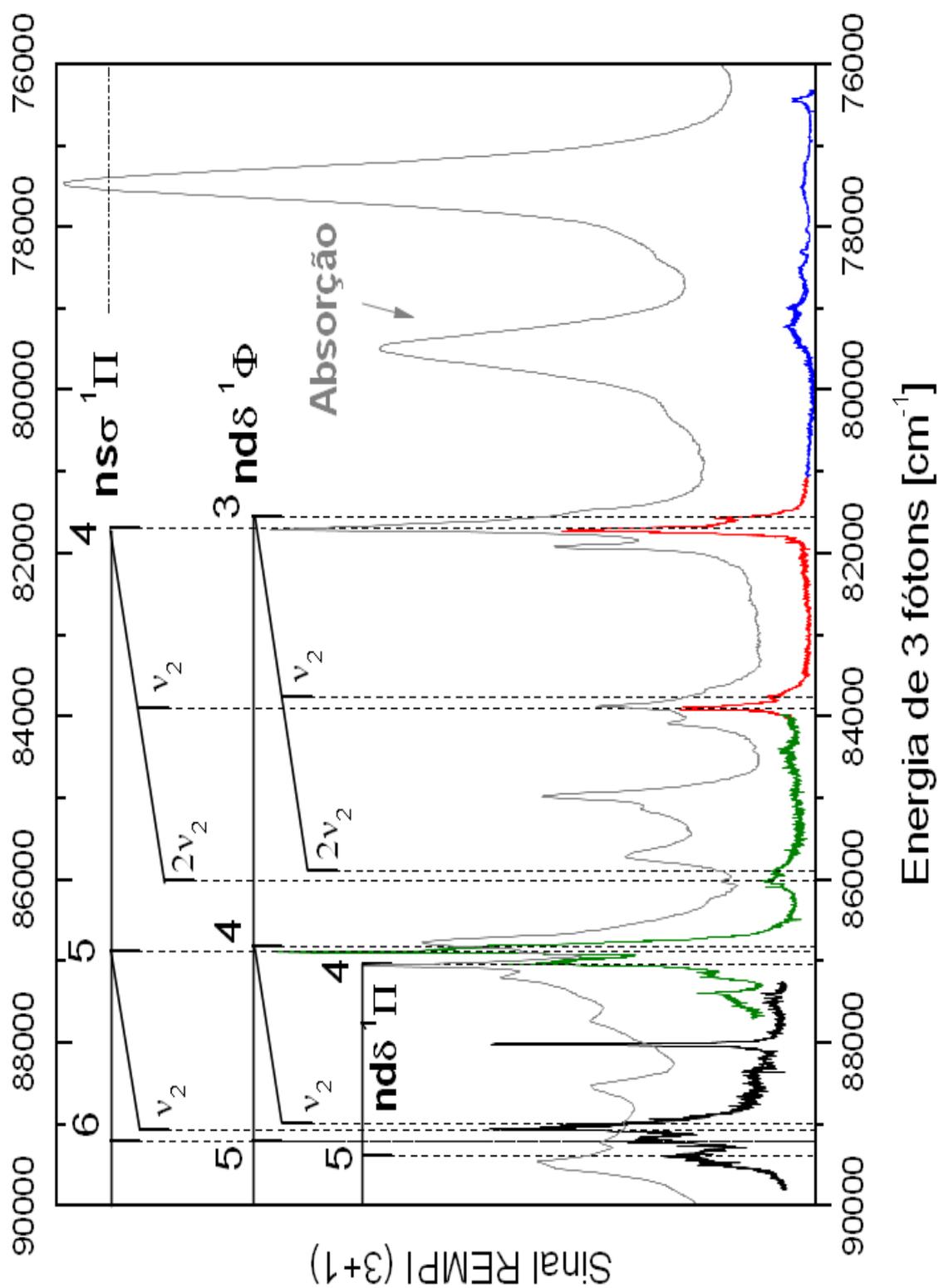


Figura 26: Espectro REMPI a $(3+1)$ fótons do HC_3N , normalizado pela intensidade ao cubo. Cada cor corresponde a um corante utilizado. A curva mais fraca (cor cinza) é a espectro de absorção obtido por Ferradaz [31].

O espectro de absorção a um fóton da Figura 24 é também apresentado em cinza claro para comparação. Os espectros a um e três fótons são bem diferentes à primeira vista: embora as regras de seleção atendidas não sejam muito diferentes a não ser pelo fato de esperarmos mais transições permitidas a três fótons que a um fóton vemos que as séries $nd\sigma$, $nd\pi$, (série R' de Connors) estão praticamente ausentes no espectro REMPI. Além disto, existem as variações notáveis na intensidade de um espectro para outro que tornam difícil a correspondência entre algumas atribuições. Agora, disparidades de intensidade, não relacionadas à dificuldade de se calibrar perfeitamente em intensidade o espectro REMPI sobre a totalidade da faixa espectral investigada (comentada no parágrafo anterior), pode ser explicada pela competição entre a ionização a um fóton (última etapa do processo REMPI) e relaxamento dos estados de Rydberg por um processo não-radiativo (pré-dissociação, conversão interna, ...). Esta competição não afeta a intensidade das bandas de absorção, mas somente suas larguras espectrais, enquanto ela afeta profundamente a intensidade dos espectros REMPI, indo até a ausência quase total da série $nd\sigma$, $nd\sigma\pi$, (série R' de Connors), como mostrado na Figura 26. A largura espectral das bandas vibracionais associada a esta série no espectro de absorção é muito grande, cerca de 600 cm^{-1} e pode estar associada com um tempo de vida da ordem de femtosegundos, se supomos que não existe nenhuma sobreposição de bandas, ou um tempo maior longo se a banda que observamos a sobrepõe duas ou mais bandas de Rydberg. Por conseguinte, não é possível observar essas transições em REMPI com as condições de intensidade laser (ver secção II.4).

O conjunto de atribuições do espectro a três fótons são reunidos na Tabela 8. Além disso, uma ampliação das duas regiões espectrais a maior e menor a energia são apresentados na Figura 27 e Figura 28, mais a frente. A notação para a terceira coluna da Tabela 8 é: estado de Rydberg excitado, vibração observada, estado do cátion para o qual o elétron de Rydberg convergiu.

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

| Energia de 3 fótons (cm ⁻¹) | Comentário | Atribuição Este trabalho | Defeito quântico δ Este trabalho | Defeito quântico δ para o estado correspondente em C ₂ H ₂ [65] |
|---|---------------|---|---|--|
| 81543 | | 3d δ ¹ Φ 0 ⁰ [X ⁺] | -0,02 | -0,02 |
| 81685 | intensa | 4s σ ¹ Π 0 ⁰ [X ⁺] | 0,96 | 0,96 |
| 83753 | | 3d δ ¹ Φ 2 ¹ [X ⁺] | -0,03 | -0,01 |
| 83891 | intensa | 4s σ ¹ Π 2 ¹ [X ⁺] | 0,96 | 0,96 |
| 84415 | | | | |
| 85889 | | 3d δ ¹ Φ 2 ² [X ⁺] | -0,02 | |
| 86014 | | 4s σ ¹ Π 2 ² [X ⁺] | 0,96 | |
| 86086 | | | | |
| 86815 | | 4d δ ¹ Φ 0 ⁰ [X ⁺] | -0,03 | -0,005 |
| 86881 | intensa | 5s σ ¹ Π 0 ⁰ [X ⁺] | 0,95 | 0,96 |
| 87035 | | 4d δ ¹ Π 0 ⁰ [X ⁺] | -0,10 | -0,09 |
| 87166 | | | | |
| 87384 | | | | |
| 88012 | intensa, fina | 3d σ/π 0 ⁰ [A ⁺] ??? | 0,73 | |
| 88991 | | 4d δ ¹ Φ 2 ¹ [X ⁺] | -0,03 | -0,005 |
| 89062 | | 5s σ ¹ Π 2 ¹ [X ⁺] | 0,95 | 0,97 |
| 89187 | | 4d δ ¹ Π 2 ¹ [X ⁺] | -0,09 | -0,09 |
| 89213 | | 6s σ ¹ Π 0 ⁰ [X ⁺] 5d δ ¹ Φ 0 ⁰ [X ⁺] | 0,98 -0,02 | |
| 89388 | | 5d δ ¹ Π 0 ⁰ [X ⁺] | 0,13 | |

Tabela 8: Atribuição do espectro REMPI a 3 fótons do HC₃N e seus defeitos quânticos comparados aos do acetileno [65] (última coluna).

O espectro REMPI da Figura 26 é claramente dominado pelos primeiros membros da série $n\sigma$ ¹ Π e a sua progressão vibracional. No espectro de absorção, esta série é ao mesmo tempo intensa (o que é previsto no modelo do átomo semi-unido) e menos alargada por pré-dissociação. Assim, é normal observá-la no sinal REMPI. Ela é acompanhada por uma progressão vibracional em ν_2 sempre de acordo com a progressão vibracional observada no espectro de fotoelétrons de Baker e Turner [17]. Considerando que o espectro REMPI apresenta uma melhor resolução do que o espectro de absorção (40 cm⁻¹), podemos então nos colocar uma questão sobre o alargamento espectral das bandas $n\sigma$ ¹ $\Pi(\nu_2)$ observado na Figura 26. O valor da constante de rotação do HC₃N avaliada na seção II.3.3.2, $B_{\text{Ryd}} \approx 0,150$ cm⁻¹, explica porque a estrutura

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

de rotação dessas bandas não pôde ser resolvida em nossos experimentos (resolução de cerca de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ para o espectro a três fótons na ausência de alargamento por altas intensidades do feixe do laser), mas permite-nos avaliar a largura total do envelope de rotação dessas bandas em temperatura ambiente: este não deve exceder 20 cm^{-1} , enquanto a largura observada é de aproximadamente 60 cm^{-1} para a banda de origem $4s\sigma \ ^1\Pi \ 0_0^0$. Por conseguinte, podemos dizer que a série $ns\sigma \ ^1\Pi$ também é afetada pelo alargamento por pré-dissociação ou outros processos não radiativos, embora num grau muito menor do que para as séries $nd\sigma, \pi$.

A resolução espectral do nosso espectro REMPI nos permite distinguir claramente uma nova série adjacente, a energia ligeiramente inferior, a série $nd\delta \ ^1\Phi$, acompanhada da mesma progressão vibracional. Esta nova série, cujas atribuições vibracionais são confirmadas pelos espectros de fotoelétrons (vistos um pouco mais a frente) está ausente no espectro de absorção, pois é proibida pelas regras de seleção a um fóton. Esta série apresenta uma estrutura bem fina mostrando pouca pré-dissociação, como acontece com o acetileno [66].

A série $nd\delta \ ^1\Pi$ é permitida pelas regras de seleção a um e três fótons. Ela é observada e novamente atribuída no espectro de absorção a partir do primeiro membro $3d\delta \ ^1\Pi$. No espectro REMPI, ela também aparece, mas apenas a partir de $n = 4$.

É interessante, nesta fase, comparar as atribuições REMPI do HC_3N com as atribuições do acetileno para qual apresentamos os defeitos quânticos observados na última coluna da Tabela 8. A semelhança entre as estruturas dos membros eletrônicos desses dois tipos de molécula é impressionante, através da comparação de seus defeitos quânticos. Esta comparação, aliás, nos guiou na caracterização de novos estados de Rydberg do HC_3N . É notável que, como no acetileno, o primeiro membro da série $nd\delta \ ^1\Pi$, $3d\delta \ ^1\Pi$, seja ausente do espectro REMPI, embora ele esteja presente na absorção das duas moléculas.

A Figura 27 mostra uma ampliação da região de alta energia de $86500 - 89500 \text{ cm}^{-1}$ com um detalhamento das atribuições. Esta ampliação apresenta duas estruturas

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

fracas entre 87000 - 87500 cm^{-1} que ainda não são atribuídas, mas as estruturas principais foram todas atribuídas, conforme a figura a seguir.

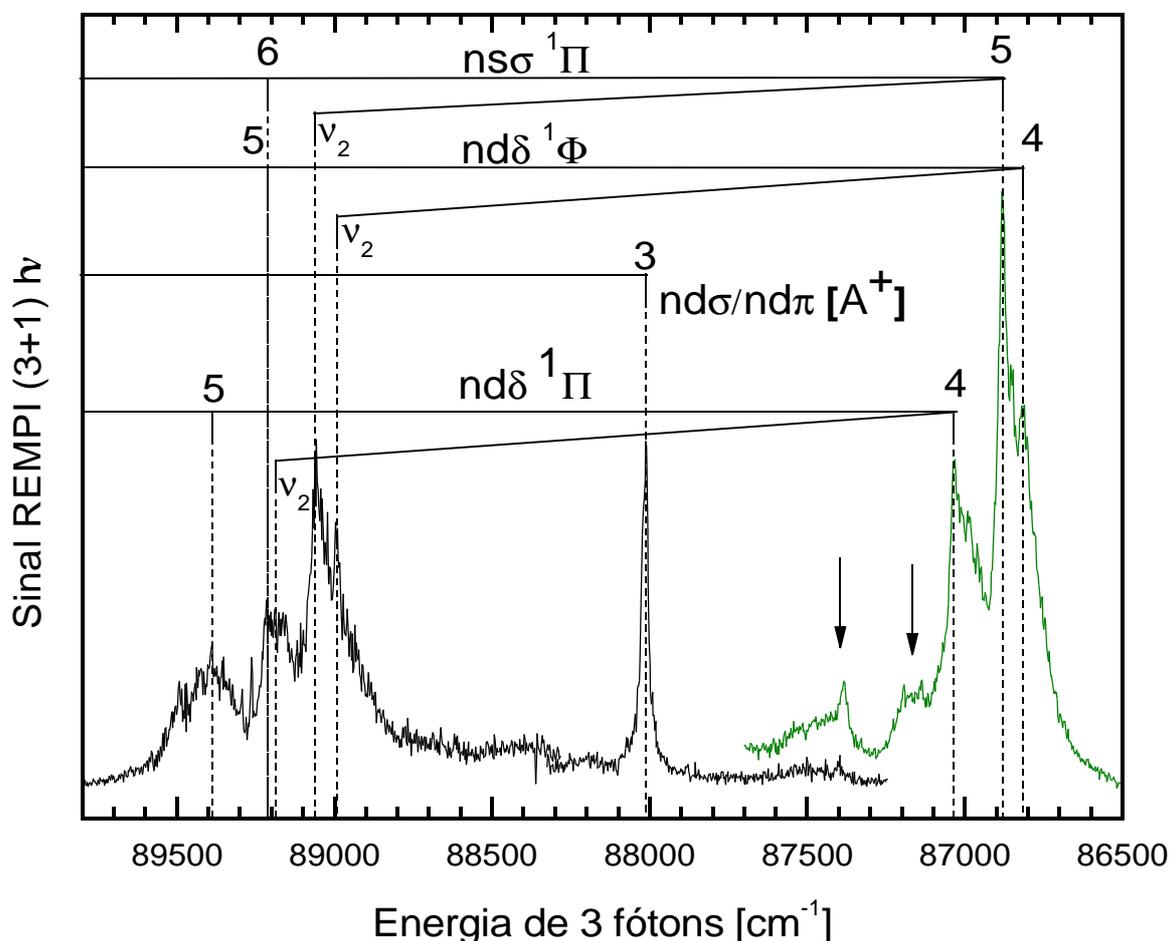


Figura 27: Ampliação da região de alta energia e sua atribuição.

A Figura 28 mostra uma ampliação do espectro REMPI na região de baixa energia, 76000 - 82000 cm^{-1} , correspondendo a intensas bandas de absorção 3d (bandas de origem e ν_2). As raias extremamente finas, indicadas por asteriscos, que aparecem neste espectro foram amplificadas e atribuídas a transições atômicas a quatro fótons no gás de transporte majoritário na mistura, o argônio. Essas atribuições são mostradas na Tabela 9. Elas nos permitiram verificar que a calibração absoluta em energia de nosso laser de corante foi excelente, a menos de 1,5 cm^{-1} (que corresponde aproximadamente à

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

largura da raia instrumental na presença de um ligeiro alargamento por campo laser).

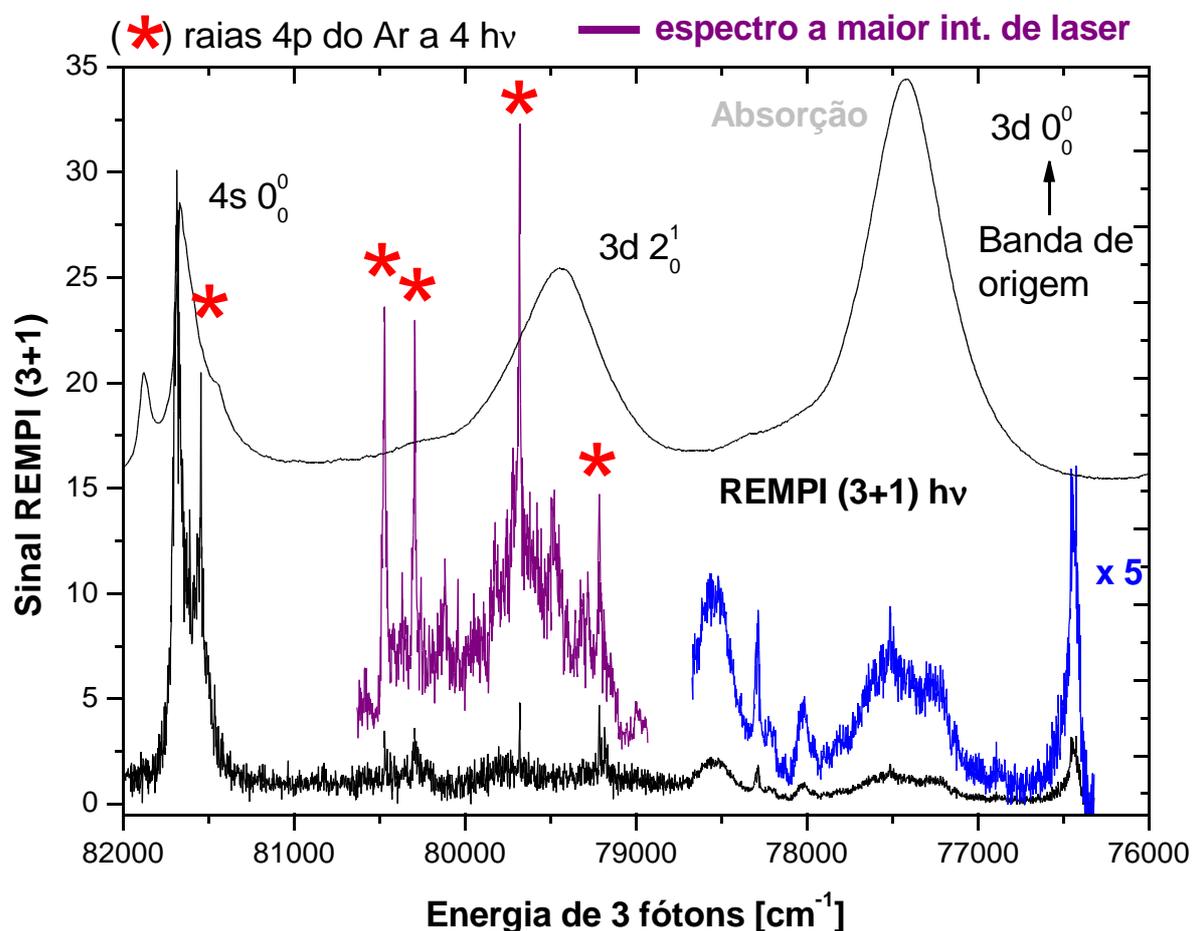


Figura 28: Ampliação do espectro REMPI na região de baixa energia, 76000 - 82000 cm^{-1} .

| Energia a 3 fótons [cm^{-1}] | Energia a 4 fótons [cm^{-1}] | Energia tabelada [67] [cm^{-1}] | Atribuição [67] notação $n\ell[K]_j$ | Limite do cátion Ar^+ |
|---|---|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| 79213 | 105617 | 105617,2753 | 4p[5/2] ₂ | $^2\text{P}_{3/2}$ |
| 79681 | 106241 | 106237,5571 | 4p[3/2] ₂ | $^2\text{P}_{3/2}$ |
| 80296 | 107061 | 107054,2773 | 4p[1/2] ₀ | $^2\text{P}_{3/2}$ |
| 80468 | 107291 | 107289,7054 | 4p[3/2] ₂ | $^2\text{P}_{1/2}$ |
| 81543 | 108724 | 108722,6247 | 4p[1/2] ₀ | $^2\text{P}_{1/2}$ |

Tabela 9: Raias do argônio a quatro fótons observados no espectro REMPI segundo Lennart Minnhagen [67].

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

Essa ampliação nos permite observar ainda estruturas muito pequenas, ainda não atribuídas, em uma região onde o espectro mostra bandas de absorção muito intensas e largas. A largura da banda de origem $3d0_0^0$ do espectro de absorção possibilita sugerir que a mesma corresponde a uma superposição de várias bandas espectrais, que poderiam ser duas componentes $3d\sigma^1\Pi$ e $3d\pi^1\Sigma^+$, previstas para estarem muito próximas em energia como no C_2H_2 , estando presentes no espectro de absorção.

O conjunto de atribuições REMPI da Tabela 8 foi confirmado pelo registro de espectros de fotoelétrons (PES), realizado nas frequências das transições mais importantes. Alguns desses espectros REMPI-PES são mostrados na Figura 29. Embora estes possam parecer espectros de qualidade e baixa resolução, devido à pequena acumulação sinais, eles nos informam de maneira suficiente sobre o processo dominante de ionização para um nível vibracional do cátion. Se os estados de Rydberg do HC_3N possuem um caráter de Rydberg quase puro, esperamos que eles apresentem estruturas vibracionais que se assemelham aos do estado do cátion para o qual elas convergem. Logo, espera-se observar no espectro de PES estruturas em que as transições $\Delta v = v^+ - v_{Ryd} = 0$ (v^+ e v_{Ryd} , estado vibracional do cation e de Rydberg, respectivamente) apresentem maior intensidade devido ao princípio de Franck-Condon. Se considerarmos, portanto, os espectros de PES da Figura 29 para o qual a estrutura vibracional dominante esta associado com um v^+ dado pelo cátion, podemos atribuir assim que as transições de Rydberg seja a transições de origem seja a transições excitadas vibracionalmente.

Note que o primeira coluna de espectros da Figura 29 são as bandas de origem, $\dots 0_0^0$, e os espectros à direita são as respectivas progressões vibracionais observadas. Outra observação é que os espectros estão em energia do íon, por isto vemos as progressões como quantas de vibração com relação ao à banda de origem.

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

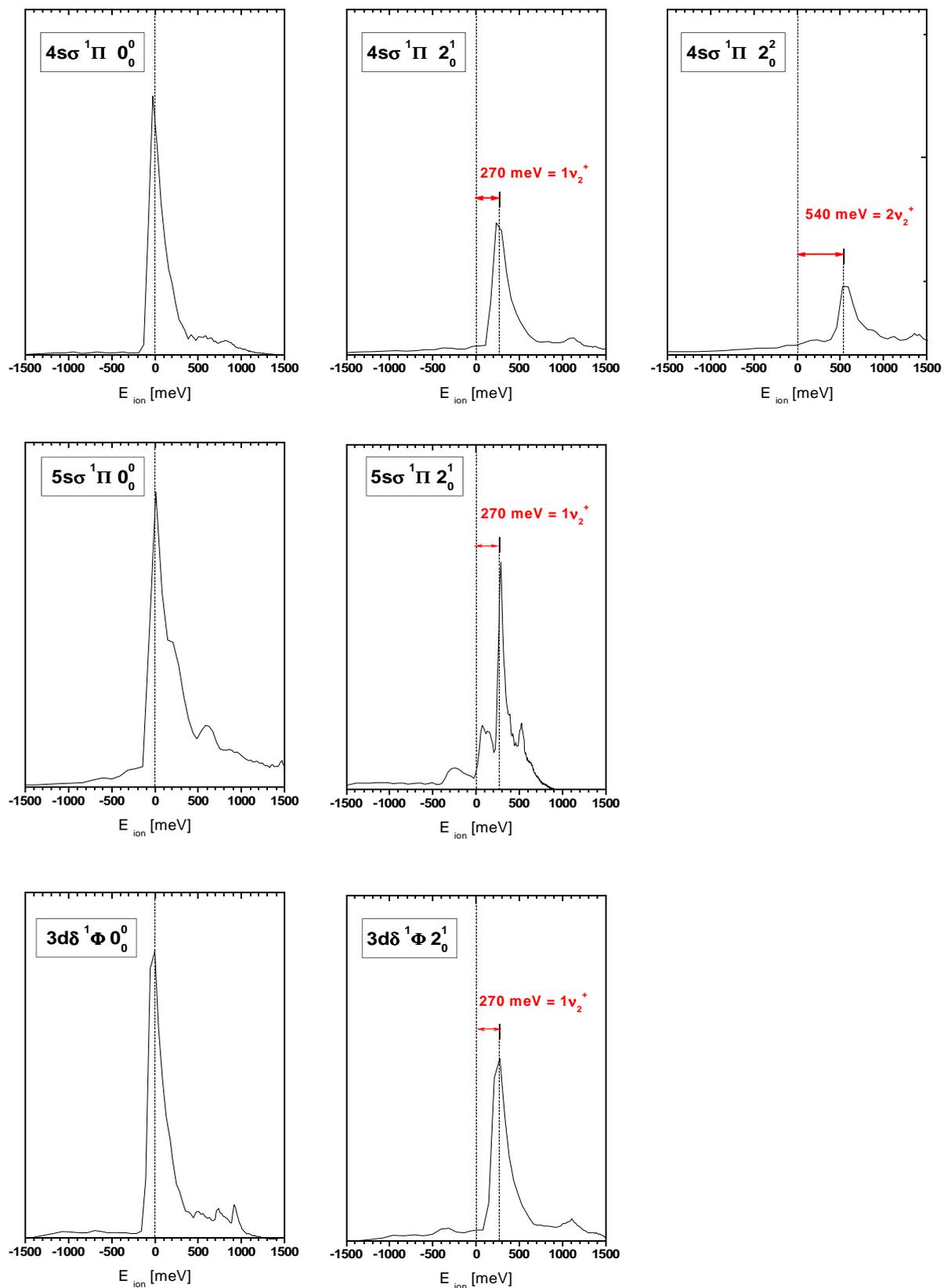


Figura 29: Espectros de fotoelétrons REMPI-PES organizados em linhas segundo os estados $4s\sigma^1\Pi$, $5s\sigma^1\Pi$, $3d\delta^1\Phi$, respectivamente.

II.6.2 Atribuição dos espectros REMPI a três fótons

Esta ilustração é dividida em três painéis correspondendo, respectivamente, os espectros de PES registrados a partir dos estados $4s\sigma^{-1}\Pi$, $5s\sigma^{-1}\Pi$, $3d\delta^{-1}\Phi$. Os espectros não são apresentados como uma função da energia cinética do elétron, E_{CINE} (él), mas em função da energia interna do cátion HC_3N^+ (em meV) no seu estado fundamental $X^2\Pi$.

A Figura 29 mostra claramente que as principais estruturas são associadas seja com a formação do cátion no seu nível de vibração fundamental ($E_{\text{ion}} = 0$ meV), seja com a formação do cátion no seu nível excitado $\nu_2=1$ ou $\nu_2=2$. O quanta de ν_2 do cátion está em perfeito acordo com a análise dos cátions feito por Baker e Turner [17]: $\nu_2 = 2180 \text{ cm}^{-1} \approx 270 \text{ meV}$

Estruturas secundárias também aparecem igualmente nos espectros de PES da Figura 29, mas não são utilizadas aqui, porque seria necessário refazer a aquisição de dados, acumulando um maior número de pulsos de laser. Estas estruturas secundárias restam ainda a serem identificadas e podem ser devido seja a um carácter de Rydberg menos puro que esperávamos, seja a acoplamento entre estados de Rydberg e valência, ou finalmente devido a sobreposições espectrais não identificadas.

Um último ponto diz respeito ao pico REMPI muito fino e intenso, que aparece a 88012 cm^{-1} no espectro REMPI (Figura 27) e que não tem correspondente no espectro de absorção. A Figura 30 mostra o espectro de fotoelétrons em energia cinética dos fotoelétrons e o diagrama de energia dos estados catiônicos do HC_3N utilizados na da procura de atribuição deste pico. Por não sabermos que tratava-se de uma banda oriunda de um progressão vibracional ou uma banda de origem e muito menos qual, plotamos o espectro de PES em energia cinética total do fotoelétron, no qual podemos observar um pico de fotoelétrons em torno de 950 meV (Figura 30 à esquerda). Ao observarmos o diagrama de energia do HC_3N (Figura 30 à direita), notamos que o único estado iônico que poderia ser responsável por este pico de fotoelétrons é o primeiro estado iônico excitado, A, pois não temos fotoelétrons presentes nem em torno de 0,52 meV nem em 2950 meV (vide espectro de PES à esquerda).

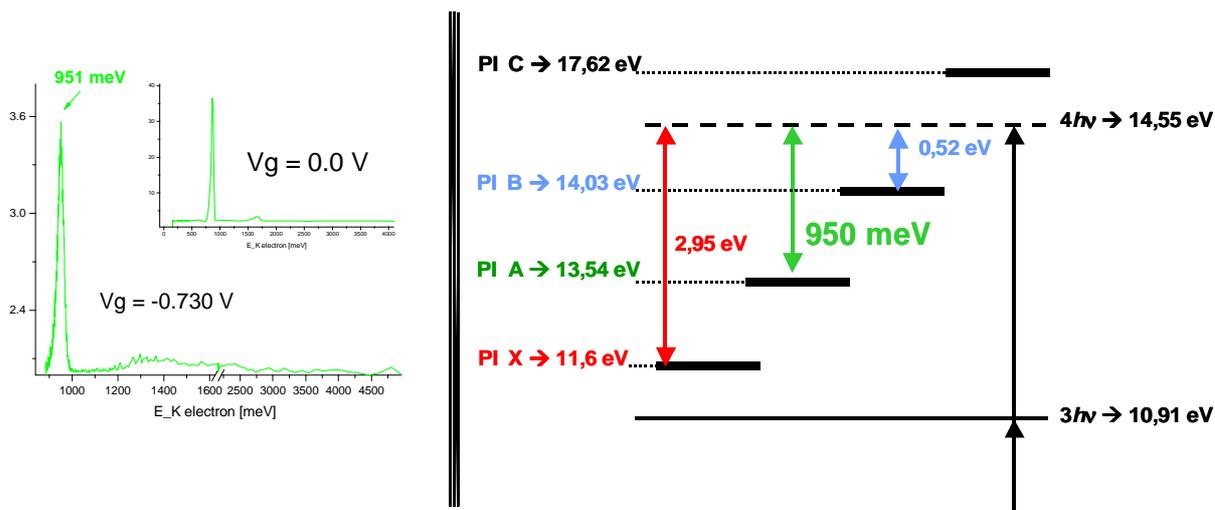


Figura 30: Espectro de fotoelétrons em energia cinética dos fotoelétrons e o diagrama de energia dos estados catiônicos do HC_3N .

Os dois espectros de PES mostrados nesta figura realmente estão de acordo com a excitação a três fótons de um estado de Rydberg convergindo para o nível vibracional fundamental do cátion num estado eletrônico excitado $A^2\Sigma^+$. Já o defeito quântico extraído para este estado é de 0,73 (ver Tabela 8) e parece consistente com a atribuição de um estado de Rydberg $3s$ ou $3d\sigma$ ou $3d\pi$. Esta atribuição deve ser confirmada porque ela não permite explicar a falta de estrutura correspondente no espectro de absorção. Outra possibilidade seria atribuir essa estrutura a uma impureza atômica, uma vez que o espectro de IR registrado é muito puro e a estrutura tem um perfil muito fino. No entanto, não temos encontrado até à data nenhum candidato plausível (Ar, C, N) nas tabelas atômicas da literatura.

II.7. Conclusões

Apresentamos aqui novos resultados, primeiras que se tem notícia, sobre a espectroscopia dos estados altamente excitados (estados de Rydberg) do HC_3N (entre 76000 e 90000 cm^{-1}). Este novo estudo dos estados de Rydberg do HC_3N por espectroscopia REMPI a (3+1) fótons permitiu completar o panorama destes estados de

Rydberg, que havia sido proposto por Connors e colaboradores [1], e aportar correções e acréscimos a esta antiga análise. Inicialmente, a curva de absorção do HC₃N obtida por Ferradaz e colaboradores [31] foi re-atribuída com relação a estudos anteriores de Connors e colaboradores [1]. Esta análise conjunta do espectro de absorção de Ferradaz e colaboradores [31], como ela é apresentada nesta tese, conduz a um conjunto coerente atribuições complementares. Na qual podemos observar que as séries mais intensas são (n+1)s e nd para a faixa de energia de entre 76000 e 90000 cm⁻¹.

Note que estas atribuições se tornaram coerentes por terem sido corroboradas pelo estudo de espectros de PES, registrados sobre a maiorias das transições REMPI, por analogias com o modelo do átomo semi-unido e também por moléculas semelhantes, seja em número de elétrons seja no número de ligações π . Os espectros de PES, apesar de baixa resolução, nos permitiram atribuir inequivocamente as bandas de origem das séries de Rydberg observadas por REMPI e sua progressão vibracional em ν_2 .

A comparação que fizemos com a molécula de acetileno consolidou a nossa atribuição da série R' de Connors a séries nd σ,π , já que encontramos um defeito quântico perto de 0,4 para esses estados (cujos orbitais são muito penetrantes) tanto em HC₃N como em C₂H₂. Propusemos, também em comparação com o acetileno, atribuições de novas séries mais fracas, mas visíveis no espectro de absorção e no espectro REMPI, os estados nd δ ¹ Π . Esses estados são esperados para serem não penetrantes e realmente apresentam um defeito quântico muito pequeno, colocando-se energeticamente nas proximidades dos estados (n+1)s σ ¹ Π .

A semelhança das estruturas do super complexo 3d-4s entre as moléculas de acetileno e HC₃N é marcante, o que nos conduziu a reconsiderar a natureza dos elétrons π deslocalizados entre as duas ligações triplas, C \equiv C e C \equiv N. Esta deslocalização não parece evidente nos estados de Rydberg pois, no acetileno, é certo que é na excitação de um elétron π da ligação C \equiv C que repousa a estrutura dos estados de Rydberg convergentes para o estado fundamental do cátion $X^2\Pi_u$. Parece que no HC₃N tudo acontece como se apenas um elétron localizado em um orbital π da ligação C \equiv C fosse excitado para um orbital de Rydberg. Isto pode querer simplesmente dizer que em uma excitação para um orbital Rydberg, todos os elétrons π se realocizam na molécula.

II.7. Conclusões

Contrariamente ao que seria esperado, em comparação com C_4H_2 , não conseguimos localizar grande parte da série Rydberg convergindo para os dois primeiros estados excitados do cátion, $A^2\Sigma^+$ e $B^2\Pi$, com exceção para a série ns convergindo para B observada no espectro de absorção.

O espectro REMPI que obtivemos apresenta bandas de transição mais finas do que as do espectro de absorção que é tido como referência atualmente, bem como uma menor incerteza na posição energética das mesmas. Apesar de não conseguirmos realizar a normalização do espectro REMPI a altas energias, tal problema não impediu as atribuições nesta região. Apresentamos também os valores de defeitos quânticos associados aos estados observados, quantidade esta de grande importância espectroscópica no momento de uma atribuição e que podem ser utilizadas em estudos posteriores sobre a molécula de HC_3N .

Em geral, este estudo REMPI mostra que todos os estados são afetados, em maior ou menor grau por um relaxamento não-radiativo forte, conduzindo provavelmente a uma fragmentação molecular, tal como indicado pelos estudos de fotólise (item II.3.3.4). Um estudo mais sistemático por fluorescência dispersa ou por absorção, CRDS, dos produtos de fragmentação após a excitação de estados de Rydberg ainda é necessária e deve ser uma extensão desta frente de pesquisa que gerou os resultados desta tese.

Capítulo III Medida das seções de choque absoluta do radical metil (CH₃) e do iodo (I) produzidos a partir de pirólise

III.1. Introdução

Radicais hidrocarbonetos desempenham um papel importante nas atmosferas planetárias, em destaque recentemente para a atmosfera de Titã, que apresenta uma atmosfera composta principalmente de nitrogênio molecular N₂, juntamente com uma considerável proporção de metano, CH₄, (aproximadamente 1,6 % na estratosfera). Dentre todas as reações em fase gasosa na atmosfera superior de Titã, a fotodissociação por radiação solar tem um papel importante na indução de formação e destruição de muitas espécies [68]. Em particular, a fotólise do CH₄ por fótons de energia em torno de 121,6 nm (Lyman- α solar) que induz à formação de pequenos radicais hidrocarbonetos. Já o N₂ é dissociado por radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e por elétrons de alta energia oriundos da magnetosfera de Saturno. Estes pequenos radicais se recombinaem ou sofrem uma reação em cadeia que conduzem à produção de numerosos hidrocarbonetos grandes e nitrilas (...-CN), especialmente poliinas (...C \equiv C-C \equiv C...) insaturadas e cianopoliinas (HC_{2n+1}N).

Rendimentos parciais dos produtos de fotólise do metano, que surge como o mais influente processo na estratosfera e toda atmosfera superior [69], ou seja, os radicais CH₃, CH₂ e CH devem ser determinados com o mais alto grau de certeza possível para serem incluídos nos modelos fotoquímicos da atmosfera de Titã. Isto é exemplificado por Hébrard e colaboradores que avaliaram o efeito de estudos precisos sobre as reações de interesse para Titã a baixas temperaturas [69].

Por outro lado, uma avaliação da literatura existente, feita por C. Romanzim e colaboradores, sobre os caminhos de fotólise do metano na Lyman- α aponta valores

altamente contraditórios para os rendimentos parciais [70]. Cabe ressaltar, que muitos experimentos que tem por objetivo a medida destes rendimentos envolvem a análise de massa dos foto-fragmentos através de fotoionização VUV destes radicais. No entanto, para converter tais investigações de espectrometria de massa em rendimentos parciais quantificados, deve-se levar em consideração a seção de choque absoluta de fotoionização de todos os radicais de forma bem precisa.

No que diz respeito a hidrocarbonetos os pesquisadores J. C. Person, P. P. Nicole e E. E. Rennie apresentaram medidas de seção de choque de fotoionização absoluta de alguns hidrocarbonetos estáveis como benzeno (C_6H_6) [71], etileno (C_2H_4), n-butano (C_4H_{10}) [72], acetileno (C_2H_2), propino ($CH_3C\equiv CH$), propeno (C_3H_6) [73], metanol (CH_3OH), etanol (CH_3CH_2OH), bromometano (CH_3Br) [74] e benzeno deuterado (C_6D_6) [75]. Por outro lado, ao se procurar informações sobre a seção de choque de fotoionização absoluta de radicais notamos que estes valores são menos conhecidos, mas vale destacar alguns trabalhos como sobre o radical vinil (C_2H_3) [76], radical fenil (C_6H_5) [77] e o radical etil ou etila (C_2H_5) [78].

Ao se trabalhar com radicais uma questão desafiadora é a produção destes radicais em quantidade suficiente e de forma bem controlada, para que se possa avaliar possíveis recombinações ou reações, o que induz a trabalhos na fase gasosa diluída. Outra dificuldade é a determinação da concentração dos produtos, bem como dos radicais produzidos, tornando às vezes necessário a adoção de procedimentos que visam desvincular o procedimento de medida desta quantidade. No que diz respeito à produção e à caracterização, existem dois tipos de fonte de radicais já desenvolvidas que merecem destaque, fontes por pirólise [79], [80], [81] e [82] e fontes por fotólise [75], [76], [83], [84] e [85]. Para cada uma delas precursores adequados são selecionados para que possam produzir a dissociação de forma eficiente no radical desejado.

A seção de choque de fotoionização absoluta do radical metil (CH_3), segundo principal produto da fotólise do metano na atmosfera superior de Titã de acordo com o trabalho realizado por de Hebrard e colaboradores [86], e o seu rendimento na fotólise do metano a 121,6 nm são dados cruciais para modelos atmosféricos de Titã. Recentemente, Taatjes e colaboradores mediram a seção de choque de fotoionização do CH_3 produzidos

a partir da fotólise dos precursores acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$), metil vinil cetona ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3$) e iodometano (CH_3I) por meio de dois métodos independentes: (i) comparação entre o aumento do sinal do radical metil e a diminuição dos sinais dos precursores produzidos por fotólise a laser. Sendo a análise de rendimento realizada por espectrometria de massa resolvida no tempo com emprego de fotoionização com radiação síncrotron do radical, (ii) comparação entre os sinais de fotoionização do radical metil e do iodo oriundos da fotólise do iodometano num aparato de imagieria de feixe molecular de íons (levando em consideração os valores prováveis de suas seções de choque) [87]. Estas medidas de fotoionização síncrotron foram realizadas pelo uso destes precursores, pois os mesmos possuem seções de choque de fotoionização em função do comprimento de onda VUV [88] e [89].

Dentro deste contexto de radical metil, curvas de rendimento de fotoionização e medidas absolutas de seção de choque de fotoionização, que este capítulo se constrói, visando apresentar os resultados obtidos numa segunda frente de trabalho que participei durante a minha estada no ISMO (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay – França). Esta frente de trabalho abordou de forma diferenciada o procedimento de medida de seção de choque de fotoionização absoluta do radical metil e do iodo atômico. Para tal, trabalhamos com a pirólise como fonte de radicais e aplicamos cuidadosos procedimentos de calibração da cadeia de medida para a obtenção das seções de choque de fotoionização absolutas.

A escolha da fonte de radicais como sendo fonte por pirólise se deu devido à alta eficiência de produção de radicais e portabilidade, o que permitiu o uso deste tipo de fonte de pirólise no experimento a laser VUV no laboratório do ISMO sob condições experimentais semelhantes, as mais próximas possíveis, da produção de radicais executadas nos experimentos baseados no laboratório síncrotron. Por outro lado, este procedimento permitiu complementar dados obtidos com radiação síncrotron pelos dados baseados em experimentos laser e vice-versa. Especial atenção foi dada à reatividade subsequente que ocorre na fonte de radicais (pirólise), conforme será detalhado a frente. Finalmente, um ponto importante deste trabalho foi o de assegurar que a medição da seção de choque de fotoionização absoluta do radical CH_3 e iodo mostrou-se independente da temperatura, na faixa de temperaturas de pirólise utilizados neste

trabalho.

Desta forma, este capítulo terá dois objetivos principais: (i) a apresentação e discussão dos resultados da medida de seção de choque absoluta do radical metil e do iodo ($^2P_{3/2}$) por uso de uma fonte de pirólise e a comparação dos resultados do iodo com com os resultados obtidos por J. Berkowitz de forma colocá-los em valores absolutos [90]; (ii) uma avaliação estatística cuidadosa das incertezas acopladas a estas medidas para posterior uso em modelos planetológicos [91], [92], por exemplo.

III.2. Princípio da medida de seção de choque absoluta de radicais produzidos por pirólise

III.3. Dispositivos experimentais

Como foi dito, os presentes resultados são oriundos de experimentos realizados em duas montagens experimentais diferentes e complementares, uma baseada em luz síncrotron e outra em laser VUV. A ferramenta de análise utilizada nas duas montagens foi a espectrometria. Ambos os equipamentos utilizaram fontes de pirólise semelhantes, a fim de trabalharem com condições de produção de radical semelhantes.

Como a pirólise é uma parte comum aos dois conjuntos experimentais, a mesma será abordada em primeiro.

III.3.1 Pirólise, fonte de radicais e feixe molecular

A pirólise é um processo de degradação molecular induzido por transferência de

energia térmica (aquecimento). Este processo resulta num conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são relacionadas à composição da amostra original [93]. Este processo de transferência de energia térmica deve ser efetivo no pequeno tempo de residência da molécula precursora na região de aquecimento, pois normalmente trabalha-se em regime de fluxos supersônicos para os gases portadores de precursores, visando diminuir a reatividade e a energia interna dos fragmentos.

Assim, desenvolvemos uma fonte de radicais própria baseada em descrições anteriores de pirólise, [79], [80] e [82], porém melhor adaptada às nossas necessidades e condições. Esta fonte consiste basicamente de um tubo de carboneto de silício¹² (SiC), no qual se faz passar o fluxo de gás portador mais precursor, e que tem a sua extremidade de saída aquecida. O aquecimento é feito por meio de uma corrente elétrica, a uma temperatura suficiente para quebrar a molécula precursora, durante o tempo de residência da mesma no tubo gerando o radical de interesse. A seguir é apresentada uma foto e um esquema da disposição experimental da pirólise construída (Figura 31) na plataforma experimental a laser (ICARE) .

¹² Mineral sintético de características bem particulares como alta resistência, baixa expansão térmica, alta condutividade térmica, alta dureza, resistência ao choque térmico e alta inércia química.

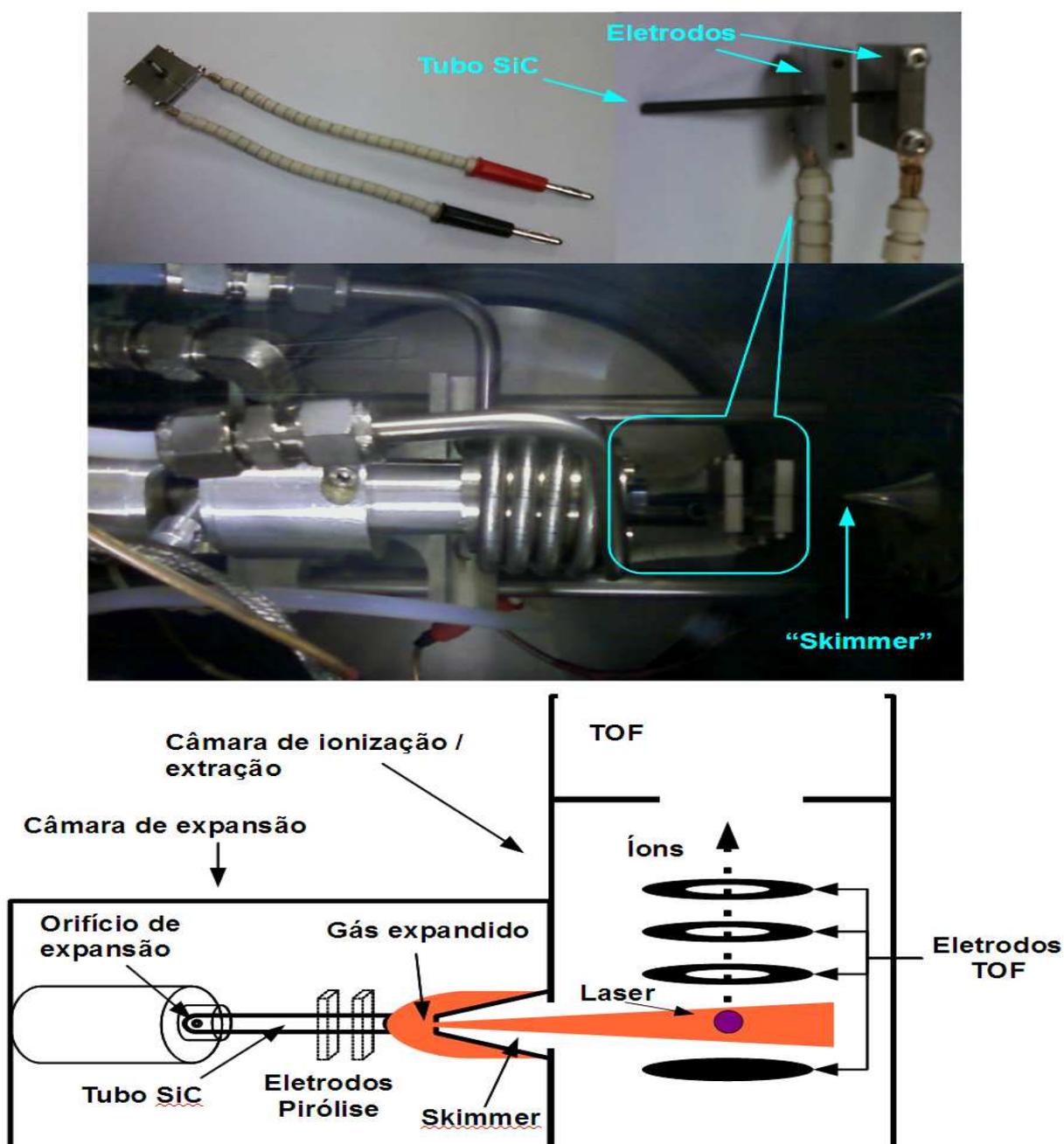


Figura 31: Pirólise, fonte de radicais (acima), instalada na câmara de expansão em frente à entrada da câmara de ionização (Skimmer) (meio). Abaixo, um esquema da configuração experimental do experimento ICARE.

O feixe supersônico de radicais CH_3 e do iodo atômico foram produzidos a partir de dois precursores comerciais (Iodometano ou iodeto de metila CH_3I , Sigma-Aldrich 99,5% e o nitrometano CH_3NO_2 , Sigma-Aldrich 99%). Para tal, diluímos de forma considerável os precursores (~ 1 a 5 % de precursor CH_3I , ou CH_3NO_2) em hélio ou

argônio (gases portadores). A produção do feixe molecular supersônico acontece quando se coloca a mistura de precursor mais gás portador em contato com uma câmara de expansão, que é mantida a uma pressão de várias ordens de grandeza menor. Este contato se faz por meio de um pequeno orifício (70 μm no experimento laser e 50 μm no experimento síncrotron). Conectado à saída deste orifício, encontra-se a entrada do tubo de SiC (1 mm de diâmetro), o que induz a passagem do feixe molecular expandido pelo interior do mesmo. A aplicação de uma corrente ajustável através de dois eletrodos na saída do tubo produz o aquecimento do feixe molecular, necessário à produção da espécie de interesse. Cabe ressaltar que ao sair do tubo o feixe molecular sofre uma nova expansão formando uma espécie de cone.

Estes eletrodos são separados de em média 3 mm, fixados próximos ao final do tubo para reduzir reações moleculares e são feitos em aço inox. O detalhe é que existem pequenas tiras de molibdênio que fazem o contato entre o inox e o SiC. Estas tiras se encontram enroladas no tubo nos pontos onde os eletrodos de inox são presos ao tubo, mais precisamente entre o inox e o tubo. As folhas de molibdênio são utilizadas, pois resistem bem ao calor produzido pela pirólise e para melhorar a condução entre o eletrodo de inox e o tubo de SiC. A pressão típica de trabalho da mistura gás nobre mais precursor foi em torno de 100 - 200 mbar no experimento laser e 1 bar no experimento síncrotron. Nesta configuração de eletrodos, ao se empregar potências entre de 10 a 70 W produz-se um aquecimento que pode variar de 800 a 1450°C. Estas temperaturas foram medidas por um pirômetro ótico (a desaparecimento de filamento - KELLER PB 06 AF3) que possui uma precisão de 20°C.

III.3.2 Medidas de fotoionização laser VUV

III.3.2.1 ICARE, arranjo experimental de medida de tempo de voo

ICARE é o arranjo experimental utilizado no laboratório para a obtenção dos

III.3.2.1 ICARE, arranjo experimental de medida de tempo de voo

espectros de massa, a partir de fotoionização a laser, dos produtos da pirólise. Este arranjo conta com uma câmara de expansão (onde ficou alojada a pirólise), câmara de ionização / extração e tudo de voo para a obtenção dos espectros de massa.

Na parte inferior da Figura 31, é apresentado um esquema da disposição da pirólise no interior da câmara de expansão do experimento ICARE. Note que a saída do tubo de pirólise (apresentado na seção anterior) está disposto em frente a um skimmer que de fato é a entrada da outra câmara, a câmara de ionização e extração. Este skimmer selecionará a parte central do cone produzido durante a expansão do feixe molecular que foi anteriormente pirolisado. A seguir uma foto do arranjo experimental ICARE.

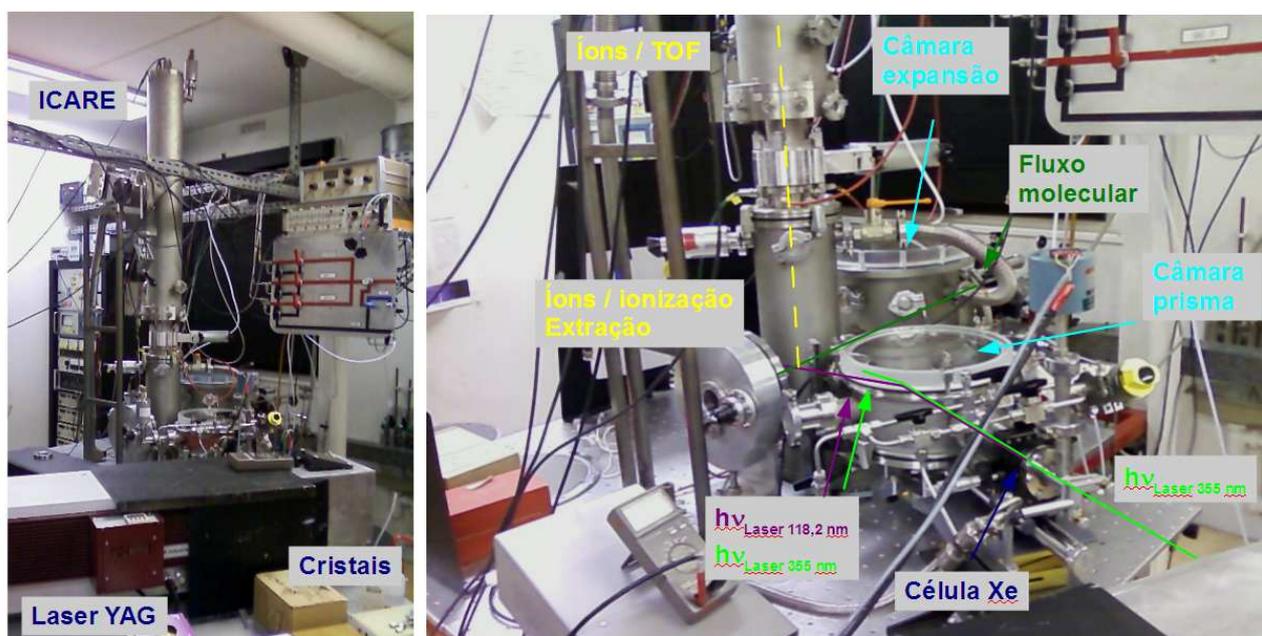


Figura 32: ICARE, a esquerda uma visão geral e a direita em detalhe a célula de Xe (triplicação), câmaras do prisma MgF_2 , de expansão, de ionização/extração e parte do TOF.

Em detalhes, a mistura de gás oriunda do tubo de pirólise (precursor, gás nobre e radicais) é expandida na câmara de expansão, cuja pressão de serviço é da ordem de 10^{-4} mbar. Esta expansão é direcionada à entrada de um skimmer (1 mm de diâmetro) que extrai uma porção da parte central do cone. Esta porção é encaminhada a uma segunda câmara (pressão de serviço é da ordem de 10^{-6} mbar) de ionização/extração onde será ionizado por um laser VUV a 118,2 nm e posteriormente separado em massa no tubo de

VOO.

Para se obter o laser VUV a 118,2 nm primeiramente é necessário produzir o terceiro harmônico não ressonante de um laser pulsado Nd³⁺:YAG (BMI, modelo 502-D.NS). Isto é feito com a ajuda de cristais que inicialmente dobram a frequência de parte do pulso inicial, gerando dois pulsos lasers (1064 nm e 532 nm) e que posteriormente são misturados por um segundo cristal. Esta mistura dos pulsos de 1064 nm e 532 nm produzirá um terceiro, desta vez a 355 nm. Este comprimento de onda de 355 nm, denominado de terceiro harmônico não ressonante, é posteriormente utilizado numa segunda etapa para gerar 118,2 nm. No experimento ICARE, este pulso a 118,2 nm foi obtido pela focalização (com ajuda de uma lente plano convexa de sílica fundida de 120 mm) do pulso a 355 nm numa célula de 20 cm de comprimento preenchida com aproximadamente 5 Torr de xenônio. A taxa de repetição de pulsos laser durante as medidas foi de 10 Hz com pulsos de 30 mJ na entrada da célula de xenônio, a 355 nm. Os dois feixes (UV a 355 nm e VUV a 118,2 nm) tendem sair da célula desfocalizados. Para corrigir isto existe uma lente de MgF₂ em sua saída. A etapa final é a separação espacial dos dois pulsos (355 nm e 118,2 nm) que saem da célula. Para isto, construiu-se uma câmara na qual se utiliza um prisma de MgF₂ sob vácuo, ajustável espacialmente, para separar e orientar o pulso a 118 nm para a região de ionização, nos assegurando da entrada de somente o VUV a 118,2 nm na câmara de ionização. A largura espectral do fundamental do feixe laser YAG (1064 μm) é de aproximadamente 5 cm⁻¹, induzindo a uma largura estimada de 40 cm⁻¹ para o feixe a 118,2 nm.

O monitoramento do fluxo relativo de fótons VUV foi realizado através de uma placa de ouro que construímos especificamente para este propósito. Esta placa é posicionada após a câmara de ionização/extração (tomando a trajetória do laser), o que torna possível o registro da intensidade relativa a cada pulso laser, pois não se torna necessária a sua retirada durante a obtenção dos espectros. O funcionamento da placa baseia-se no efeito fotoelétrico, ou seja, a incidência de pulso laser induz a emissão de elétrons. Estes elétrons são acelerados e coletados por um tubo metálico que envolve, sem contato, a placa de ouro. A aceleração é assegurada por uma grande diferença de potencial (~ 1000 V) aplicada entre a placa e o tubo que se carrega positivamente em relação à mesma. A conexão da placa ao osciloscópio é feita diretamente e o sinal observado é proporcional à intensidade do laser incidente. Diferentemente, o sinal é

proporcional à corrente fornecida pelo osciloscópio para a reposição dos elétrons que foram ejetados pelo pulso laser.

Os íons produzidos na zona de interação são extraídos por um conjunto de duplo estágio de aceleração (lentes eletrostáticas), como ilustrado no esquema da Figura 31, e focalizados sobre um detector tipo micro-channel plate (MCP) disposto após 1,2 m de voo dentro do tubo de separação (voo). A resolução típica do espectrômetro de tempo de voo $m/\Delta m$ é de em torno 500 para a massa 15. O sinal referente à incidência dos íons sobre o MCP são amplificados e posteriormente digitalizados por um osciloscópio (LECROY LC584A 1 GHz - 50000 canais de 1 ns de largura). Este osciloscópio é dirigido por um programa dedicado que controla todos os seus parâmetros internos bem como algumas ações sobre os sinais que chegam, média de um número de pulsos estipulados, por exemplo. O programa faz a leitura do sinal recebido e tratado pelo osciloscópio, posteriormente a conversão do espectro de tempo de voo em espectro de massa e finalmente o registro do espectro.

O procedimento de determinação da seção de choque de fotoionização absoluta que utilizamos implica na captura de inúmeros espectros de massa a diferentes temperaturas de pirólise. Logo, serão apresentados somente dois espectros típicos a duas diferentes temperaturas de pirólise [Figura 33 (a) e (b)]. Na parte inferior da [Figura 33 (C)] á apresentado o espectro correspondente à diferença dos dois anteriores (b) menos (a). Pode-se observar a partir destes espectros que os produtos majoritários observados no experimento de pirólise são CH_3 e I, e em menor quantidade, I_2 e HI.

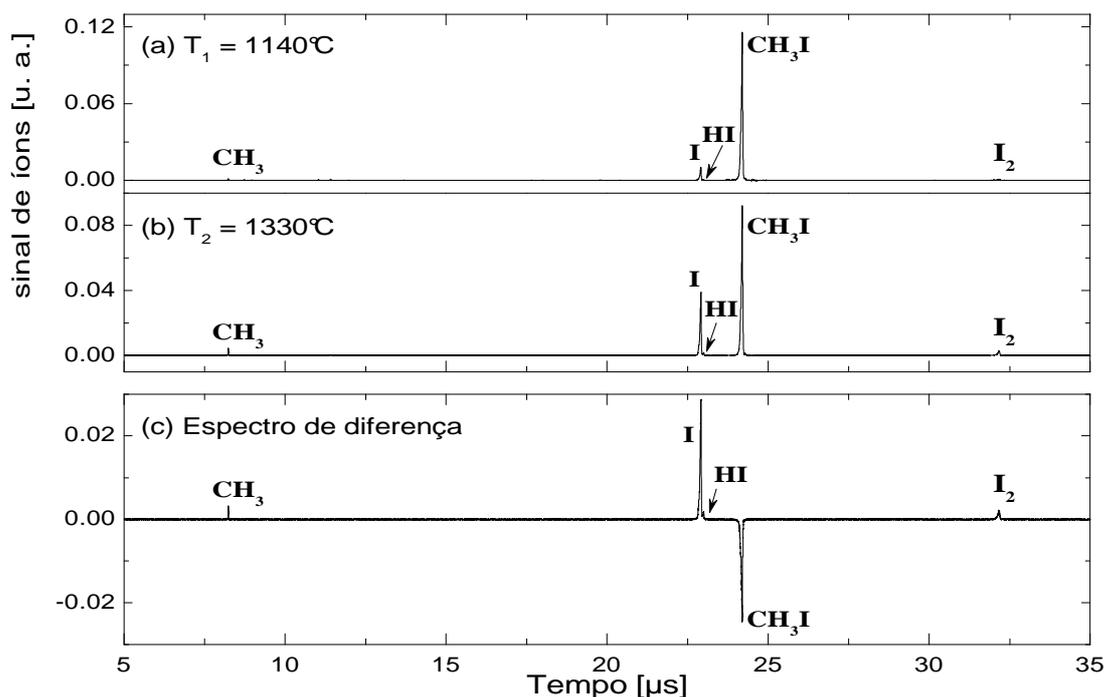


Figura 33: Espectro de massa obtido a 118,2 nm a partir da pirólise do precursor CH_3I : (a) $T_1 = 1140^\circ\text{C}$; (a) $T_2 = 1330^\circ\text{C}$; (c) Espectro de diferença correspondente

III.3.2.2 Medida do fator de resposta de massa do sistema de detecção

Ao se procurar quantificar o sinal de íons produzidos pela incidência do pulso laser sobre os produtos da pirólise tem-se considerar a resposta do arranjo experimental ao íon de interesse. De outra forma, após a quebra realizada pela pirólise tem-se a propagação de produtos de diferentes massas até o detector; considerando-se que massas diferentes terão trajetórias distintas pelo arranjo experimental torna-se imperativo quantificar esta “resposta” do arranjo experimental quando se deseja realizar uma medida absoluta (seções de choque absolutas). Neste trabalho, esta resposta é obtida partindo-se da consideração de que uma dada espécie A terá o seu sinal iônico sempre relacionado a sua concentração $[A]$, resposta de detecção do aparelho a tal espécie F_A (comumente chamada de função do aparelho), a seção de choque de fotoionização σ_I^A da espécie e a intensidade do laser aplicado I . Isto pode ser expresso na forma

$$S_A = [A] F_A \sigma_i^A I \quad (14)$$

Logo para a determinação da função de resposta bastaria conseguir relacionar o sinal de um dado íon às quantidades concentração, seção de choque e intensidade do laser. No entanto, é difícil quantificar a concentração no momento da pirólise e a intensidade laser no momento da ionização. Por isto, experimentalmente, lançamos mão de alguns artifícios para a determinação da função de resposta que são: (I) reescrever a relação (14) para a razão de uma mistura binária de modo a não termos mais que nos preocuparmos com a intensidade laser e, (II) considerar que a concentração de uma dada espécie pode ser trocada pela sua pressão parcial pois as mesmas (pressão e concentração) sempre estarão relacionadas (mistura gasosa bem diluída). Este método é bastante semelhante ao descrito por T. A. Cool e colaboradores [88] e foi utilizado neste trabalho para determinar este fator de resposta do espectrômetro de massa TOF (Figura 34).

Para uma medida cuidadosa, pautada neste método, utilizou-se seis espécies que possuem suas massas distribuídas sobre um grande intervalo (de massa) para formarem misturas binárias. O critério de escolha para estas espécies foi fundamentado no fato de que as seções de choque absoluta de fotoionização à 118,2 nm são bem conhecidas [amoníaco (NH_3), óxido nítrico (NO), propeno (C_3H_6), acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$), cicloexano (C_6H_{12}) e bromoetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$)- Tabela 10 a seguir]. Para formar as misturas binárias utilizou-se o propeno como componente comum das misturas. Utilizou-se o propeno pois é o hidrocarboneto com a massa intermediária no intervalo de massa utilizado para a determinação do fator de resposta e possui uma seção de choque de fotoionização bem determinada a 118,2 nm [73].

Já o procedimento, para cada espécie, uma mistura calibrada de propeno (1 a 2%) e um componente A (amoníaco ou óxido nítrico ou propeno ou acetona ou cicloexano ou bromoetano 1 a 2%) diluído em hélio foi preparada. De fato, o que determinamos experimentalmente é a razão do fator de resposta da espécie A com respeito ao propeno determinada a partir da razão dos respectivos sinais, S_A/S_P .

III.3.2.2 Medida do fator de resposta de massa do sistema de detecção

$$\frac{S_A}{S_P} = \frac{p_A F_A \sigma_i^A}{p_P F_P \sigma_i^P} \quad (15)$$

A medida das pressões parciais foram realizadas utilizando um Baratron Pfeiffer CMR 361 com precisão de 0,2%. A seguir as seções de choque de fotoionização, obtidas na literatura, para as espécies utilizadas na calibração do arranjo a 118,2 nm.

| Molécula | m/z | Seção de choque de fotoionização absoluta |
|--|-----|---|
| amoniaco (NH ₃) | 17 | $\sigma_i^{NH_3} = 2,0 \pm 0,2$ Mb |
| óxido nítrico (NO) | 30 | $\sigma_i^{NO} = 2,0 \pm 0,2$ Mb |
| acetona (CH ₃ (CO)CH ₃) | 58 | $\sigma_i^{C_3H_6O} = 11,2 \pm 1,1$ Mb |
| cicloexano (C ₆ H ₁₂) | 84 | $\sigma_i^{C_6H_{12}} = 21 \pm 4$ Mb |
| bromoetano (C ₂ H ₅ Br) | 109 | $\sigma_i^{C_2H_5Br} = 18 \pm 1,8$ Mb |
| propeno (C ₃ H ₆) | 42 | $\sigma_i^{C_3H_6} = 11 \pm 1,1$ Mb |

Tabela 10: Seções de choque de ionização absolutas para: NH₃ [94] e [95]; NO [94], [96] e [97]; CH₃(CO)CH₃ [88]; C₆H₁₂ [88] para ; C₂H₅Br [74]; C₃H₆ [73].

Os valores das razões F_A/F_P dos fatores de resposta com relação ao propeno são representados na Figura 34, a seguir, juntamente com as suas incertezas. Note que a curva de calibração F_A/F_P é igual a unidade, e o seu erro associado é nulo para o propeno (massa 42), pois o mesmo serve de referência. Os pontos juntamente com as suas barras de erros estão dentro de um intervalo de confiança de 95%. Estas barras de erro foram calculadas a partir da propagação do erro associado a cada medida. Estes erros estão presentes no sinal iônico medido, pressões parciais e seção de choque fornecida pela literatura, o que muitas vezes induz grande valores para as mesmas (barras de erro associadas), como no caso do cicloexano. A linha contínua preta representa uma extrapolação do modelo sigmoide utilizado para o ajuste dos dados experimentais, enquanto as linhas vermelhas representam amostras de modelagens compatíveis com os dados experimentais.

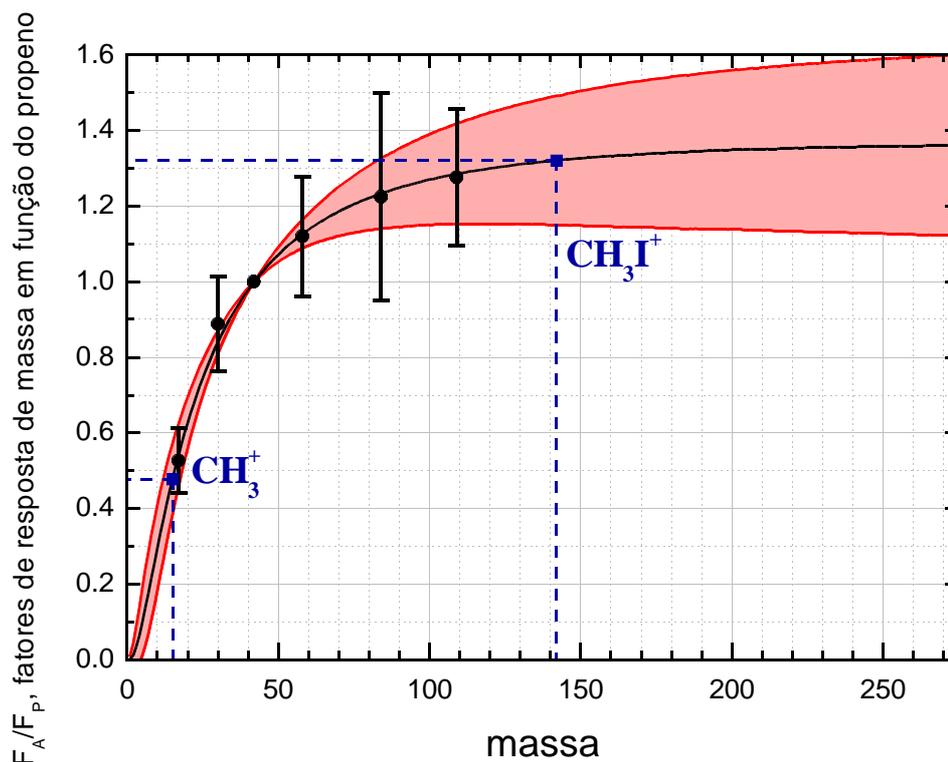


Figura 34: Fator de resposta de massa do arranjo experimental com respeito ao propeno para o amoníaco, óxido nítrico, acetona, cicloexano e bromoetano (pontos em preto). Os pontos em azuis representam as extrapolações para o radical metil e o iodometano.

Todas as medidas foram realizadas dentro das mesmas condições de pressão anteriormente citadas para a câmara de expansão (seção anterior). No entanto, a medida da função de resposta de massa foi realizada à temperatura ambiente, com a pirólise desligada, utilizando o mesmo conjunto de geração de radical (câmara, pirólise, skimmer, etc).

Tem-se que o radical metil e o iodo apresentam massa fora do intervalo no qual se obteve os fatores de resposta de massa, logo para se obter as seções de choque destes radicais tornou-se necessário a extrapolação destes fatores. Para isto produziu-se um ajuste cuidadoso com uma extrapolação estatística estimada usando análise Bayesiana de dados que foi feita pela equipe do LCP13. Assim, apresento um breve descritivo das etapas seguidas para a geração de valores de por extrapolação.

Tem-se que para extrapolar uma série de medidas do intervalo de um parâmetro de controle (intervalo entre os pontos experimentais de função de resposta), necessitamos

III.3.2.2 Medida do fator de resposta de massa do sistema de detecção

de um modelo ligado a este observável para o controle dos parâmetros extrapolados e uma representação das incertezas destes valores. A partir desses ingredientes, é possível obter valores preditos e o intervalo de confiança associado.

O modelo utilizado, $(F_A/F_P)_{mod}$ (notado como $(F_{A/P})_{mod}$) para ajustar os pontos experimentais foi o sigmoide. Este modelo é função da massa experimental m_{exp} e de três parâmetros, c_1 , c_2 e c_3 de acordo com a relação a seguir

$$(F_{A/P})_{mod}(m_{exp}; c_1, c_2, c_3) = \left(0,5 + 0,5 \operatorname{erf} \left(\frac{\log \left(\frac{m_{exp}}{c_1} \right)}{c_2} \right) \right) C_3 \quad (16)$$

Análise Bayesiana de dados fornece um quadro coerente para a calibração de um modelo de um conjunto de treinamento para a subsequente extrapolação probabilística, [98] e [99]. A etapa de calibração estima a função densidade de probabilidade (fdp) dos parâmetros do modelo, condicional às medições (valor e incerteza) e para o modelo escolhido. Nota-se que neste modelo a curva de calibração possui a condição de contorno $(F_{A/P})_{mod}(0)=0$ como mostrado na Figura 34.

III.3.2.3 Medida do coeficiente de expansão do gás em função da temperatura

Um segundo parâmetro experimental a ser levado em conta nestas medidas absolutas é a expansão do feixe molecular causada pela variação da temperatura de pirólise. Zhang e colaboradores discutiram o efeito do aumento de temperatura que conduz a uma diminuição de sinal, devido a uma diminuição da densidade molecular causada pela expansão do feixe molecular, [100]. Este efeito de temperatura depende fortemente das condições experimentais (pressão antes da expansão, fonte de pirólise, a distância entre o skimmer e a saída do tubo de pirólise, tamanho do skimmer, dentre outros), mas não depende significativamente das massas como observado por Zhang e

III.3.2.3 Medida do coeficiente de expansão do gás em função da temperatura

outros. Logo, apresentamos nesta seção este efeito de temperatura como uma função de expansão térmica (Figura 35).

Para tal, fizemos passar pela pirólise a diferentes temperaturas uma mistura de óxido nítrico, NO, diluído em hélio, 5,5%. Esta mistura sofreu uma expansão na câmara de expansão que foi acentuada com o aumento da temperatura de pirólise, o que acarretou a diminuição do número de moléculas de NO que passam pelo orifício do skimmer. O efeito final deste fenômeno é a diminuição do número de moléculas de NO que chegam na câmara de ionização / extração acarretando uma diminuição de moléculas disponíveis à ionização e por conseguinte a uma perda de sinal iônico. A mistura de NO mais He foi aquecida no intervalo de temperatura pertinente aos processos de pirólise efetuados sobre o CH₃I, ou seja, entre 800 e 1400 °C (Figura 35). A molécula de NO foi escolhida, devido à sua baixa energia de ionização (9,26 eV) e sua robustez à pirólise (6,5 eV ligação de energia) [101].

O fator de expansão térmica portou-se como uma relação linear de diminuição do sinal NO⁺ em função da temperatura, seguindo a fórmula $[-5 \times 10^{-5}T + 1]$, válida para a faixa de temperatura entre 800 °C e 1400 °C. Esta função de expansão é mostrada como um ajuste linear do sinal de NO⁺, na figura a seguir.

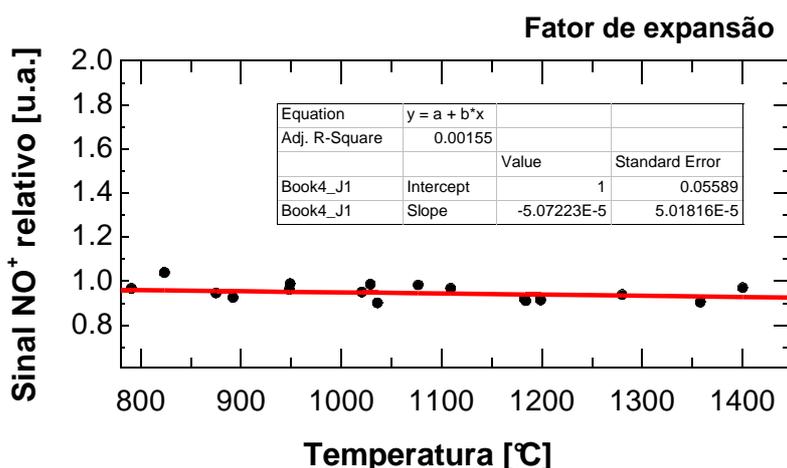


Figura 35: Expansão do feixe molecular em função da temperatura para a molécula de NO, através da observação do íon NO⁺.

III.3.2.3 Medida do coeficiente de expansão do gás em função da temperatura

Este parâmetro expansão é válido para todos os fragmentos oriundos da pirólise que apresentamos a seguir e já se encontra contabilizados nos valores de sinais iônicos que usaremos e apresentaremos.

III.3.2.4 Medidas de fotoionização utilizando luz síncrotron: SOLEIL

Os rendimentos relativos de fotoionização foram obtidos na linha de luz DESIRS (Figura 36) [102] da instalação síncrotron SOLEIL em St. Aubin (França). Esta linha de luz baseada em ondulator [103] dispõe de radiação sintonizável na faixa de 5-40 eV de energia. O monocromador de incidência normal de 6,65 m [102] de 200 ranhuras/mm fornece um fluxo de fótons de até 10^{12} fótons/s com uma resolução de 5 meV em 9 eV para 100 mm de fenda de saída. A fim de eliminar os fótons de altos harmônicos do ondulator, um filtro de gás [104] é usado e cheio de argônio de até 0,30 mbar.

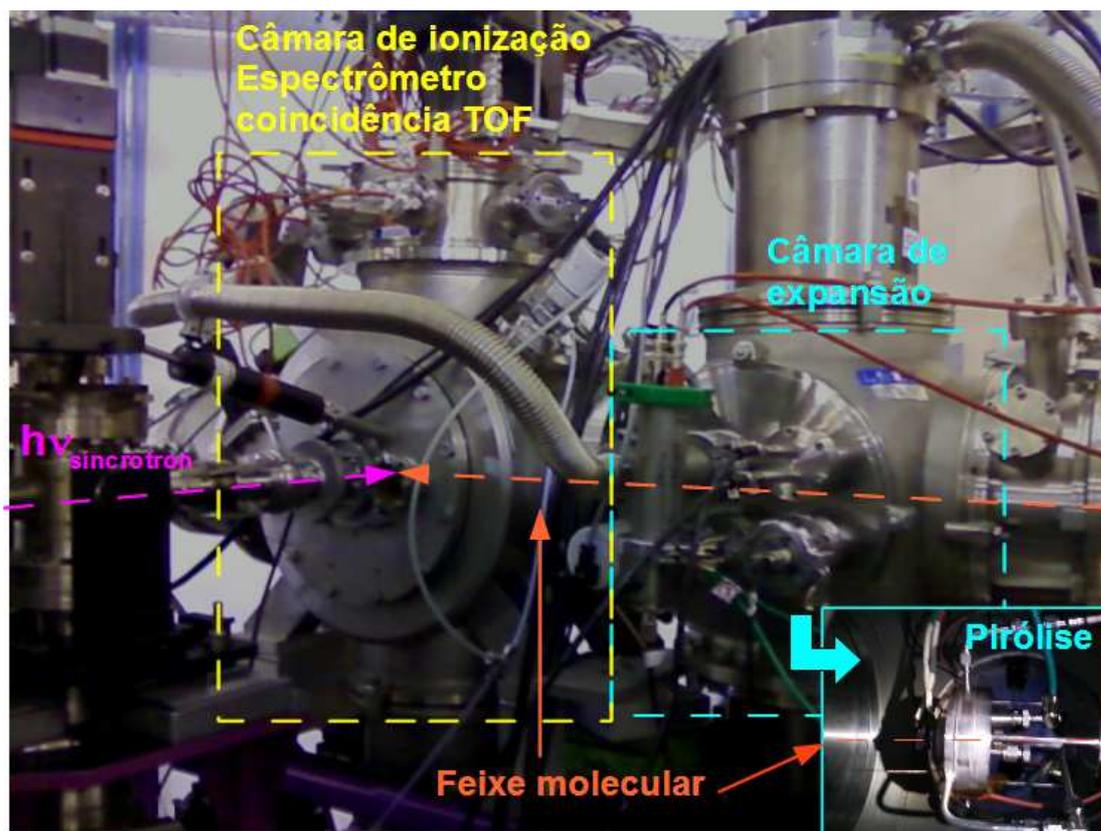


Figura 36: Linha de luz DESIRS do Soleil França. Em destaque as diferentes câmaras, expansão/fonte (azul) e ionização/TOF (amarelo). É representado também os trajetos luz síncrotron e feixe molecular.

Os experimentos foram realizados utilizando o espectrômetro DELICIOUS II, disposto em relação a pirólise de acordo com o esquema da Figura 37, instalado na câmara de bombeamento diferencial de vácuo, SAPHIRS [105]. Este espectrômetro, recentemente desenvolvido, consiste de espectrômetro de imagem de coincidência elétron/íon [106], acoplado a um TOF Wiley-McLaren, [107].

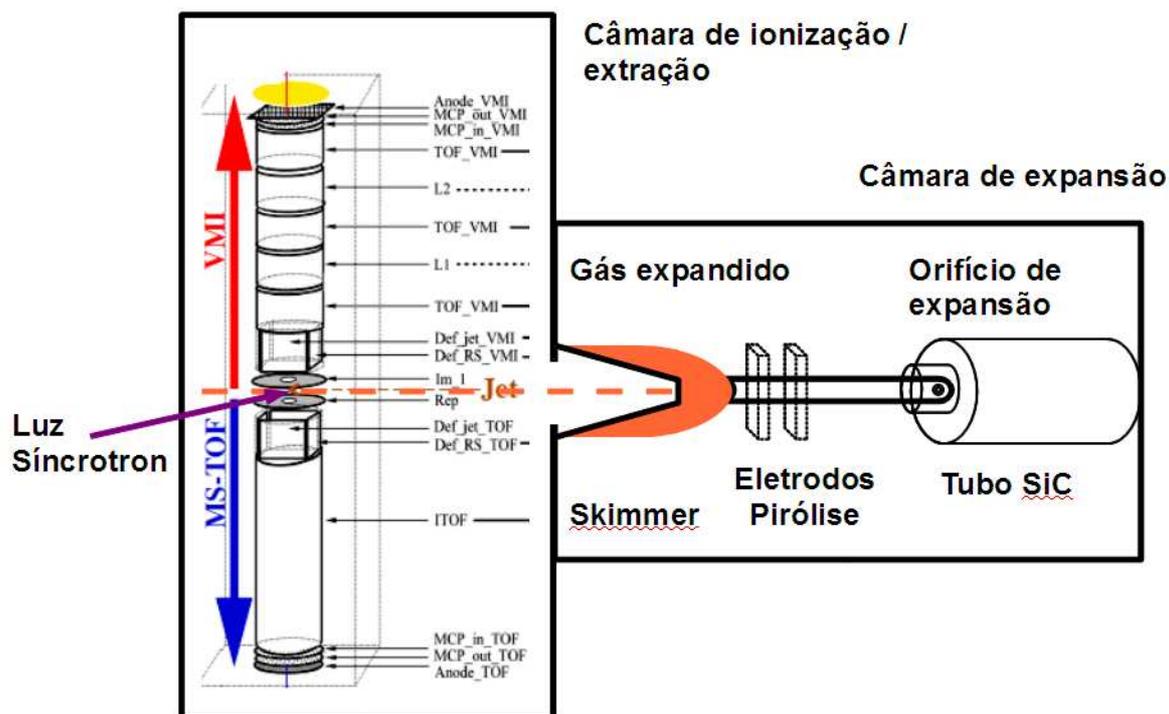


Figura 37: Esquema da disposição da pirólise em relação ao detector DELICIOUS II e a luz síncrotron.

Resumidamente, o cone de um feixe molecular contínuo expandido oriundo da fonte de pirólise, (idêntico ao descrito na seção III.3.1 Pirólise, fonte de radicais e feixe molecular, exceto para o diâmetro do furo de 50 mm) é direcionado a um skimmer (1 mm de diâmetro) que se interliga à câmara de expansão com a câmara de ionização

Na câmara de ionização, o feixe de luz síncrotron cruza perpendicularmente, no centro do espectrômetro DELICIOUS II, o feixe molecular causando a ionização de parte do mesmo. Após a ionização, os elétrons e íons são extraídos da região por um campo estático de 666 V/cm. Os íons são ainda mais acelerados com outro campo estático de 666 V/cm e detectados em coincidência com os fotoelétrons de qualquer energia entre 0 e 6,67 eV, resultando no espectro de coincidência de fotoelétron-fotoíon (PEPICO photoelectron photoion coincidence), [108] e [109] Os espectros resultantes são ao final normalizados pelo fluxo de fótons registrados por uma fotodiodo VUV calibrado (IRD, SXUV100).

A fim de aumentar a densidade das moléculas precursoras, trabalhou-se num regime no qual o gás portador (hélio ou argônio para CH_3I ou CH_3NO_2 , respectivamente)

era introduzido no reservatório numa região abaixo do nível de precursores (na fase líquida) produzindo assim um borbulhamento do precursor. Esta atmosfera saturada era então conduzida ao experimento. Devido a sua alta pressão de vapor à temperatura ambiente o iodeto de metila é resfriado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ no reservatório. O aquecimento da fonte de pirólise foi ajustado para uma conversão ideal de cada precursor, que no nosso caso foi de 40 W para nitrometano e 50 W para o iodeto de metila.

III.4. Resultados e discussão

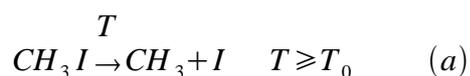
Sinais de rendimento de íons para os fragmentos de pirólise foram registrados na no síncrotron SOLEIL numa ampla faixa de energia VUV usando ambos os precursores, CH_3I e CH_3NO_2 .

Seções de choque absolutas foram medidas a comprimento de onda fixo em experimentos com laser (118,2 nm), somente para o precursor CH_3I , e foi utilizado para calibrar as curvas de seção de choque para todo o intervalo VUV observados no síncrotron.

III.4.1 Processo de pirólise do CH_3I observado

Na faixa de temperatura de nossa fonte de pirólise (800 - 1450 $^{\circ}\text{C}$), os únicos produtos observados nos espectros de massa são CH_3 , I, HI e I_2 . Portanto, assumimos duas reações de pirólise como as mais importantes

III.4.1 Processo de pirólise do CH₃I observado



(17)

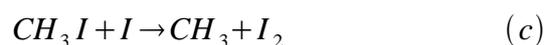
onde T_0 e T'_0 são as temperaturas limite para pirólise (17) a) e (17) b), respectivamente.

A pirólise (17) b), deve ocorrer com uma menor probabilidade do que a pirólise (17) a), e não ocorrem necessariamente na mesma temperatura (observável na Figura 38 mais a frente). De fato, esta pirólise corresponde à quebra de duas ligações acompanhadas por uma eliminação maior e combinada do radical CH₂ e de molécula de HI.

A produção de CH₂ e HI também pode ser interpretada como uma reação consecutiva de pirólise (17) a), entre os produtos CH₃ e I. No total, o saldo líquido que conduz a CH₂ e HI permanece o mesmo. Note que não há sinal CH₂ detectável no presente experimento, enquanto apenas o sinal correspondente HI foi observado. Isso pode ser explicado pela forte seção de choque de fotoionização de HI [110] de cerca de 44 Mb, bem como um maior fator de resposta de massa do espectrômetro para a massa do HI que para CH₂. Assim, a falta de sinal CH₂ (Figura 33) parece ser um indicativo de uma pequena seção de choque de fotoionização, como foi assumido por Wang, [111].

Outras reações também ocorrem, embora com menor probabilidade, entre os produtos e precursor e entre os produtos, uma vez que observamos também I₂ como um produto secundário. As primeiras reações de produtos a serem considerados devem conter o produto I₂ observado e, eventualmente, um outro produto hidrocarbonetos. Mas como foi dito anteriormente, os espectros de massa observados com radiação síncrotron de 9 eV até 15 eV não apresentaram nenhuma outra espécie de hidrocarbonetos, mesmo aqueles que têm uma seção de choque de ionização significativa (como, por exemplo, CH₄ que seria produzido pela a reação CH₃I + HI → CH₄ + I₂). Portanto, nas nossas condições experimentais, as únicas reações pertinentes rendendo como produto I₂ são as seguintes:

III.4.1 Processo de pirólise do CH₃I observado



O processos (18) c) e (18) d) são etapas reativas subsequentes à reação de pirólise dominante (17) a). [Note que a reação (18) c) é equivalente à combinação das reações (17) a) e (18) d)].

A Figura 38 a) apresenta a diminuição global do sinal de CH₃I (observado através seu íon) corrigido pelo fluxo VUV e apresentado numa escala percentual. Na mesma ilustração para os quadros de b) a e) mostra-se o aumento dos sinais de ionização dos produtos das reações (17) a) e (18) -d) , ou seja, CH₃, I, I₂ e HI, respectivamente (também observados através de seus íons). Estes dados [Figura 38 b) até e)] exibem uma tendencia de aumento do sinal para temperaturas altas. De fato, acima de 1400 °C, as partes metálicas dos eletrodos pareciam absorver parte da energia de aquecimento (observou-se mudança de coloração dos eletrodos, com presença de brilho avermelhado), limitando a eficiência de aquecimento à temperaturas superiores a este valor (1400 °C). Este efeito de incerteza de aquecimento não tem implicações no processo medições da seção de choque de ionização absoluta descrita nos parágrafos seguintes, dado o efeito insignificante sobre a função de expansão dependente da temperatura para uma variação de temperatura muito menor do que 100 °C, como most rado na Figura 35 anterior.

III.4.1 Processo de pirólise do CH₃I observado

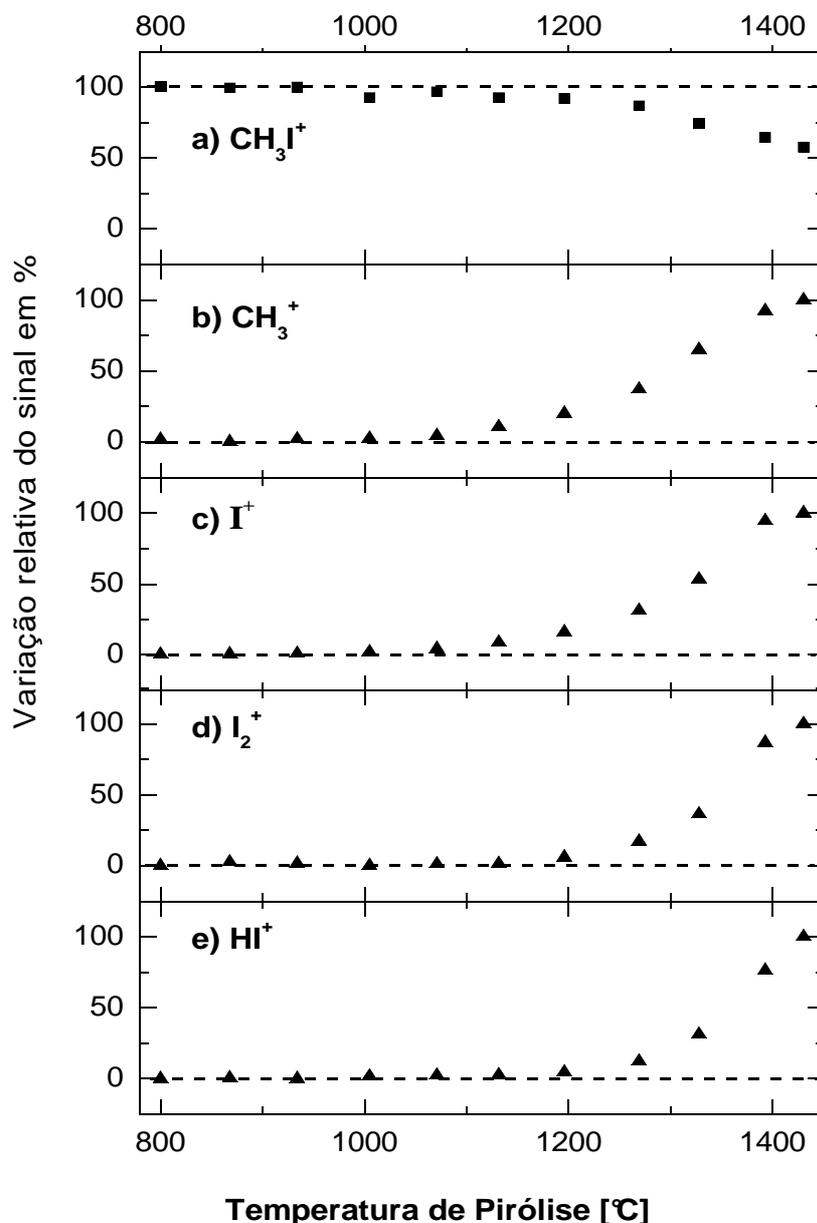


Figura 38: Sinal dos produtos da pirólise em função da temperatura: a) perda de sinal do precursor CH_3I em porcentagem, b) a e) aumento percentual dos vários produtos de pirólise em função da temperatura observados neste trabalho.

A Figura 39 a seguir apresenta o logaritmo dos sinais dos produtos em relação ao logaritmo do sinal de CH_3 ou I , para o estudo da correlação entre as formações de diversos produtos. Somente nos últimos oito pontos importantes dos dados, ou seja, acima do de sinal de ruído (vide Figura 38), que estes valor foram levados em conta. A correlação observada entres os produtos apresenta um comportamento linear para

III.4.1 Processo de pirólise do CH₃I observado

$\log(S_I)/\log(S_{CH_3})$ (Figura 39 a) e $\log(S_{I_2})/\log(S_I)$ (Figura 39 b) e, finalmente, um comportamento não linear para $\log(S_{HI})/\log(S_{CH_3})$ (Figura 39 c). Os dois primeiros quadros (a e b) ilustram o fato de que os fragmentos CH₃, I e I₂ resultam da mesma pirólise primária, reação (17) a). É interessante notar na Figura 39-b que o sinal de I₂ segue o crescimento do sinal do iodo, de acordo com as reações (18) c) e (18) d), mas à uma temperatura ligeiramente superior de aparição [vide Figura 38 (c) e (d)], como esperado para um canal reativo posterior.

Por outro lado, o fragmento HI mostra uma correlação diferente com o sinal CH₃, como mostrado por $\log(S_{HI})/\log(S_{CH_3})$, indicando que HI não é um produto derivado da pirólise (17) a) apenas, mas é provavelmente formado a partir de uma outra reação, isto é da pirólise (17) b).

O limiar de temperatura T₀ para a pirólise (17) a) é de cerca de 1100 °C, com o mostrado pelo aparecimento dos sinais de CH₃ e I [Figura 38 (b) e (c)], enquanto a temperatura limiar T'₀ para a pirólise (17) b) é ligeiramente superior, cerca de 1200 °C, como mostrado pelo aparecimento do sinal de HI na Figura 38 (e).

III.4.1 Processo de pirólise do CH₃I observado

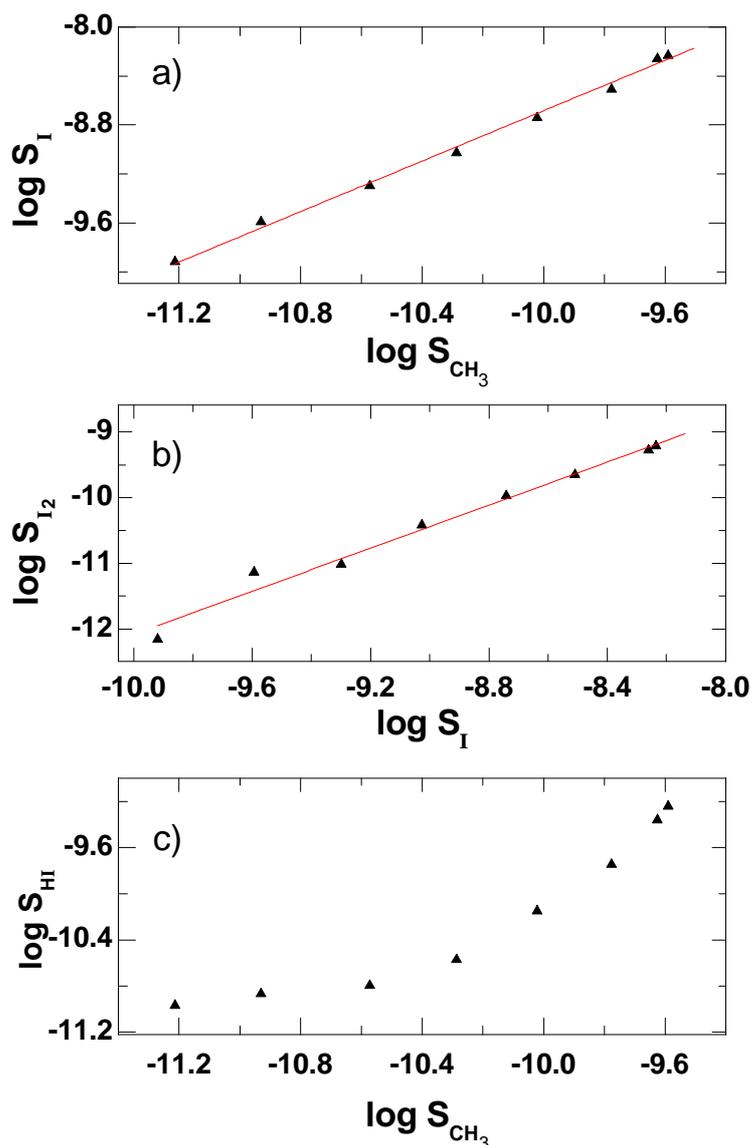


Figura 39: Correlação entre vários sinais de produtos em escala logarítmica: (a) $\log(S_I)/\log(S_{CH_3})$; (b) $\log(S_{I_2})/\log(S_I)$; (c) $\log(S_{HI})/\log(S_{CH_3})$.

Finalmente, as contribuições de sinais de I₂ e HI permanecem muito menores que o sinal de I (Figura 33), embora os valores das seções de choque de fotoionização sejam da mesma ordem de grandeza, como será visto mais a frente. Isso indica que a reatividade, bem como da reação de pirólise (17) b) não são tão importantes em nosso experimento. Mas, como será demonstrado a seguir, estas pequenas contribuições devem ser contabilizadas para efeitos da determinação da seção de choque absoluta de fotoionização.

III.4.2 Determinação da seção de choque absoluta de fotoionização do CH₃I a 118,2 nm

O conhecimento da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃I a 118,2 nm é necessária para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ (vide III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 nm a frente). Este valor pode ser obtido por extrapolação a partir da curva do fator de resposta de massa (Figura 34). Para tal, primeiramente uma mistura diluída e calibrada de CH₃I propeno foi utilizada num procedimento semelhante ao descrito na relação (15) anterior. A medida das intensidades dos sinais iônicos (CH₃I mais propeno) e as suas razões proporcionam o valor da relação $(F_{CH_3I} \times \sigma_i^{CH_3I}) / (F_P \times \sigma_i^P)$. Tem-se que da extrapolação dos fatores de resposta de massa (função do aparelho) F_A / F_P da Figura 34 para a massa do CH₃I ($m = 142$ amu), obtém-se o valor de $F_{CH_3I} / F_P = 1,32 \pm 0,17$. De posse deste valor e do valor obtido para a razão $(F_{CH_3I} \times \sigma_i^{CH_3I}) / (F_P \times \sigma_i^P)$ pode-se extrair o valor de $(\sigma_i^{CH_3I} = 48,2 \pm 7,9)$ Mb para a seção de choque do iodeto de metila a 118,2 nm no intervalo de confiança de 2σ . Este valor está em bom acordo com o valor obtido a partir de técnicas de do impacto de elétrons e dipolo elétrico [112] para equivalentes 10,5 eV de energia de fótons ($\sigma_i^{CH_3I} = 45,7$ Mb). No entanto, este valor não concorda com os resultados obtidos em trabalhos anteriores sobre a fotoionização CH₃I realizados por Arps [113], que encontraram seção de choque de fotoionização absoluta de 17 Mb (menos que a metade do valor que obtivemos). As condições experimentais de suas medidas são, provavelmente questionáveis, dado que eles publicaram, em seu artigo seções de choque de fotoionização absolutas para gases estáveis longe dos valores padrões bem estabelecidas: por exemplo, encontraram 9 Mb em vez de 2 Mb para NO [94] e 5 Mb vez de 11,2 Mb para a acetona [88]. Acreditamos, portanto, que o nosso valor é a primeira determinação direta fiável da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃I a 118,2

nm.

III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 nm

O processo de obtenção da seção de choque de fotoionização absoluta CH₃ em laboratório só foi aplicado ao caso do precursor CH₃I pois sobre o outro precursor (CH₃NO₂) não foi possível compreender, em termos de etapas de reação química, a origem de todos os produtos resultantes da sua pirólise.

Para a ilustração do procedimento para a determinação da seção de choque vamos considerar inicialmente, duas temperaturas diferentes de pirólise T₁ e T₂ com T₂ > T₁. De acordo com as reações (17) a) e (17) b), a correspondente variação da concentração do precursor CH₃I (diminuição) e dos produtos CH₃ ou HI (crescimento) é dada por:

$$\Delta[CH_3I] = \Delta[CH_3] + \Delta[HI] \quad (19)$$

onde os parênteses representam as concentrações moleculares e a variação dessas concentrações com a temperatura devido às diferenças são dadas por:

$$\begin{aligned} \Delta[CH_3I] &= \Delta[CH_3I]_{T_1} - \Delta[CH_3I]_{T_2} \\ \Delta[CH_3] &= \Delta[CH_3]_{T_1} - \Delta[CH_3]_{T_2} \\ \Delta[HI] &= \Delta[HI]_{T_1} - \Delta[HI]_{T_2} \end{aligned} \quad (20)$$

Temos que a variação do sinal iônico é proporcional à variação da concentração e pode ser escrito na forma

III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 nm

$$\Delta S_A = I \sigma_i^A \Delta[A] F_A \quad . \quad (21)$$

Logo, a combinação desta expressão com as relações para a variação da concentração (20) pode ser usada para a obtenção da seção de choque de fotoionização absoluta do radical metil:

$$\sigma_i^{CH_3}(T_1, T_2) = \frac{\frac{\Delta S_{CH_3^+}}{F_{CH_3}}}{\frac{\Delta S_{CH_3I^+}}{F_{CH_3I} \times \sigma_i^{CH_3I}} - \frac{\Delta S_{HI^+}}{F_{HI} \times \sigma_i^{HI}}} \quad (22)$$

Que neste instante se torna função das diferenças de sinais iônicos a diferentes temperaturas de pirólise, dos fatores de resposta de massa, das outras seções de choque, mas no entanto, é independente da intensidade do pulso laser e da concentração. Diferenças típicas para duas temperaturas diferentes, ΔS_{A^+} , de sinais de íons produzidos são mostradas na Figura 33 (c).

A estimativa estatística de $\sigma_i^{CH_3}$ foi obtida a partir de uma amostra de dados para diferentes pares de temperatura (T_1, T_2). Para a seleção de pares relevantes em variação de sinal de íons e com boa relação sinal-ruído, apenas pares com significativa diferença T_1 e T_2 foram levados em conta. Alguns dos parâmetros na relação (22) possuem incertezas nas suas seções de choque fotoionização, fatores resposta de massa e a função de expansão, por isto, este procedimento é acoplado a método um Monte-Carlo de propagação de incerteza [114]. Neste método, defini-se funções de densidade de probabilidade que são utilizadas para gerar um número de traços randômicos, N_{MC} , para cada parâmetro. Combinando estes valores amostrados individualmente através da relação (22) obtém-se uma amostra com N_{MC} valores de $\sigma_i^{CH_3}$ a partir da qual são derivadas estimativas estatísticas. No presente caso, N_{MC} é igual ao número de pares de temperatura selecionados (T_1, T_2). Assume-se que as incertezas observadas possuem uma distribuição Gaussiana/Normal, parametrizado por um valor médio μ e desvio padrão

III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 nm

σ. Os seguintes valores ($\mu \pm 2\sigma$) foram utilizados:

- Seção de choque absoluta de fotoionização a 118,2 nm: $\sigma_i^{CH_3I} = (48,2 \pm 7,9)$ Mb (comentado anteriormente), $\sigma_i^{HI} = (44 \pm 13)$ Mb [110];
- Factores de resposta em massa, $F_{CH_3I}/F_P = 0,48 \pm 0,09$; $F_{HI}/F_P = 1,31 \pm 0,16$; $F_{CH_3I}/F_P = 1,32 \pm 0,17$ (obtidos no presente trabalho).

A incerteza sobre a função de expansão de temperatura já está contabilizada nos valores dos sinais iônicos. Uma vez que não assumimos dependência das secções de choque com a temperatura, todos os pares (T1, T2) devem ser equivalentes para a determinação das secções de choque.

Os resultados são mostrados na forma de histograma no lado esquerdo da Figura 40 (a). Como os valores de seção de choque apresentam uma distribuição assimétrica nesta escala linear, foram plotados também os valores logarítmicos no lado direito [Figura 40 (a)] para se melhor determinar o desvio-padrão do logaritmo da seção de choque. O histograma, nesta escala, se encaixa perfeitamente numa distribuição Gaussiana (curva preta) proporcionando uma incerteza padrão, que é convertida no espaço linear num intervalo de confiança assimétrico de em torno de 95%: $\sigma_i^{CH_3} = 6,7^{+2,4}_{-1,8}$ Mb. A largura a meia altura proporciona a barra de erro em valores logaritmos, ou seja, $\sigma = 0.136$, a partir do qual uma barra de erro assimétrica pode ser extraída (2σ , 95% de confiança). Esta barra de erro assimétrica é indicada por linhas tracejadas no histograma à da esquerda da [Figura 40 (a)]. Este valor está em bom acordo, dentro das barras de erro, com as medidas absolutas de 10,2, 10,460, 10,466, 10,471 e 11 eV, feitas por Taatjes [87].

III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 nm

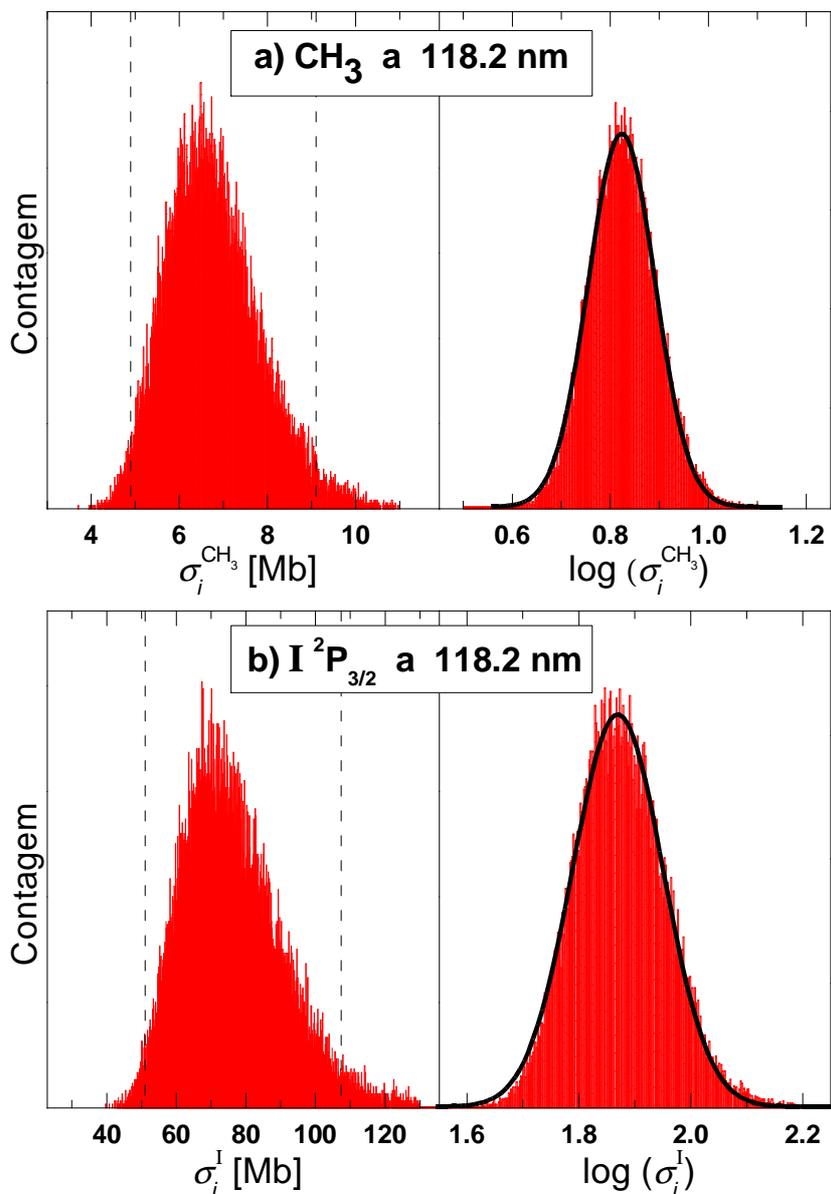


Figura 40: Histograma de resultados dos cálculos de seção de choque de fotoionização para CH₃ (a) e I (b) a 118,2 nm (barras vermelhas) e o melhor ajuste Gaussiano (curva em preto).

Cabe frisar que desprezar a contribuição do radical HI na relação (22) levaria a um menor valor para $\sigma_i^{CH_3}$ (5,9 Mb), ainda dentro da margem de erro, o que significa que a contribuição de HI aporta 10% na avaliação da seção de choque absoluta $\sigma_i^{CH_3}$.

Finalmente, a forma Gaussiana do histograma na Figura 40 (a) demonstra a posteriori que a seção de choque de fotoionização, assim como as outras seções de

III.4.3 Procedimento para a determinação da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ a 118,2 mn

choque usadas na relação (22), não dependem da temperatura nas condições experimentais exploradas neste trabalho. A mesma conclusão se aplica ao caso do átomo de iodo discutido na próxima seção para qual se refere a Figura 40 (b).

III.4.4 Determinação da seção de choque absoluta do átomo de iodo a 118,2 mn

A pirólise do precursor CH₃I produz um fragmento atômico de iodo para cada fragmento CH₃ (vide reação (17) -a). Note que, ao contrário do caso do processo de fotólise usado por Taatjes, em nossa experiência esse fragmento é apenas formado no seu estado fundamental ²P_{3/2} [87].

Um procedimento similar ao descrito na seção III.4.2 pode ser usado para determinar a seção de choque de fotoionização absoluta de iodo, adicionando as contribuições de I₂ { $\sigma_i^{I_2} = (55 \pm 16) \text{ Mb}$ [115]} e HI na taxa global de produção e usando os seguintes fatores de resposta de massa: $F_I/F_P = 1,31 \pm 0,16$ e $F_{I_2}/F_P = 1,36 \pm 0,23$ (retirados da curva da Figura 34). Logo desta vez considera-se que a variação da concentração do precursor CH₃I acarretará uma variação da concentração do iodo atômico, do HI e do iodo molecular da forma: $\Delta[CH_3I] = \Delta[I] + \Delta[HI] + 2\Delta[I_2]$. Não serão aqui repetido os valores das outras quantidades que já foram apresentado anteriormente. Desta forma, a seção de choque de fotoionização absoluta do iodo dada é então por:

$$\sigma_i^I(T_1, T_2) = \frac{\frac{\Delta S_{I^*}}{F_I}}{\frac{\Delta S_{CH_3I^*}}{F_{CH_3I} \times \sigma_i^{CH_3I}} - \frac{\Delta S_{HI^*}}{F_{HI} \times \sigma_i^{HI}} - 2 \frac{\Delta S_{I_2^*}}{F_{I_2} \times \sigma_i^{I_2}}} \quad (23)$$

A Figura 40 (b) mostra os histogramas construídos com o mesmo procedimento

III.4.4 Determinação da seção de choque absoluta do átomo de iodo a 118,2 mn

realizado para CH₃ na Figura 40 (a). O lado direito exibe os valores logarítmicos que são bem ajustados por uma função Gaussiana dando origem ao valor medido da seção de choque de fotoionização absoluta do iodo: $\sigma_i^{I(^2P_{3/2})} = 74^{+33}_{-23}$ Mb. Aqui a largura a meia altura em valores logaritmos proporciona o desvio padrão $\sigma = 0.161$, a partir do qual a barra de erro assimétrica foi extraída e representada pelas barras verticais no lado esquerdo [Figura 40 (b)]. A incerteza relativamente grande é resultado da grande incerteza nos valores de seção de choque extraídos da literatura, [110], [115], e da extrapolação do fator de resposta de massa (vide Figura 34).

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH₃ e do iodo medidos com radiação síncrotron

A Figura 41 mostra o rendimento relativo de fotoionização do CH₃ registrado com ajuda da radiação síncrotron em função da energia dos fótons, obtida a partir da pirólise de dois precursores CH₃I e CH₃NO₂. As barras de erro levam em conta a contagem estatística (igual ao inverso da raiz quadrada do número de pontos acumulados por passo de energia) bem como a incerteza de medida do fotodiodo VUV.

Estas curvas foram obtidas no laboratório de luz síncrotron SOLEIL – França, mais precisamente, na linha de luz DESIRS. O registro de sinal é feito pela técnica de coincidência de elétrons/íons na qual se produz, para cada passo de energia, um mapa (tempo, posição (x,y) e contagem por posição) da incidência de elétrons que está relacionado aos íons produzidos pela ionização síncrotron. Por se tratar de arquivos que contém informação do tipo imagem, torna-se necessário o tratamento adequado destes primeiros resultados para se obter o tipo de informação desejada. O tratamento é feito através de um aplicativo (TDC) para o programa de tratamento de dados IGOR, desenvolvido pela equipe da linha de luz. Este aplicativo, após ajustes adequados procura sobre cada arquivo de “imagem” a contagem correspondente ao íon de interesse. A partir destes valores, constrói-se a curva de intensidade do sinal do íon em função da energia (Figura 41).

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH_3 e do Iodo medidos com radiação síncrotron

A escala de energia dos fótons dessa Figura 41 foi corrigida do efeito do campo de extração DC em nosso sistema de detecção no potencial molecular [116], pela mudança da escala de energia de todo o espectro de 19 meV, como veremos um pouco mais a frente.

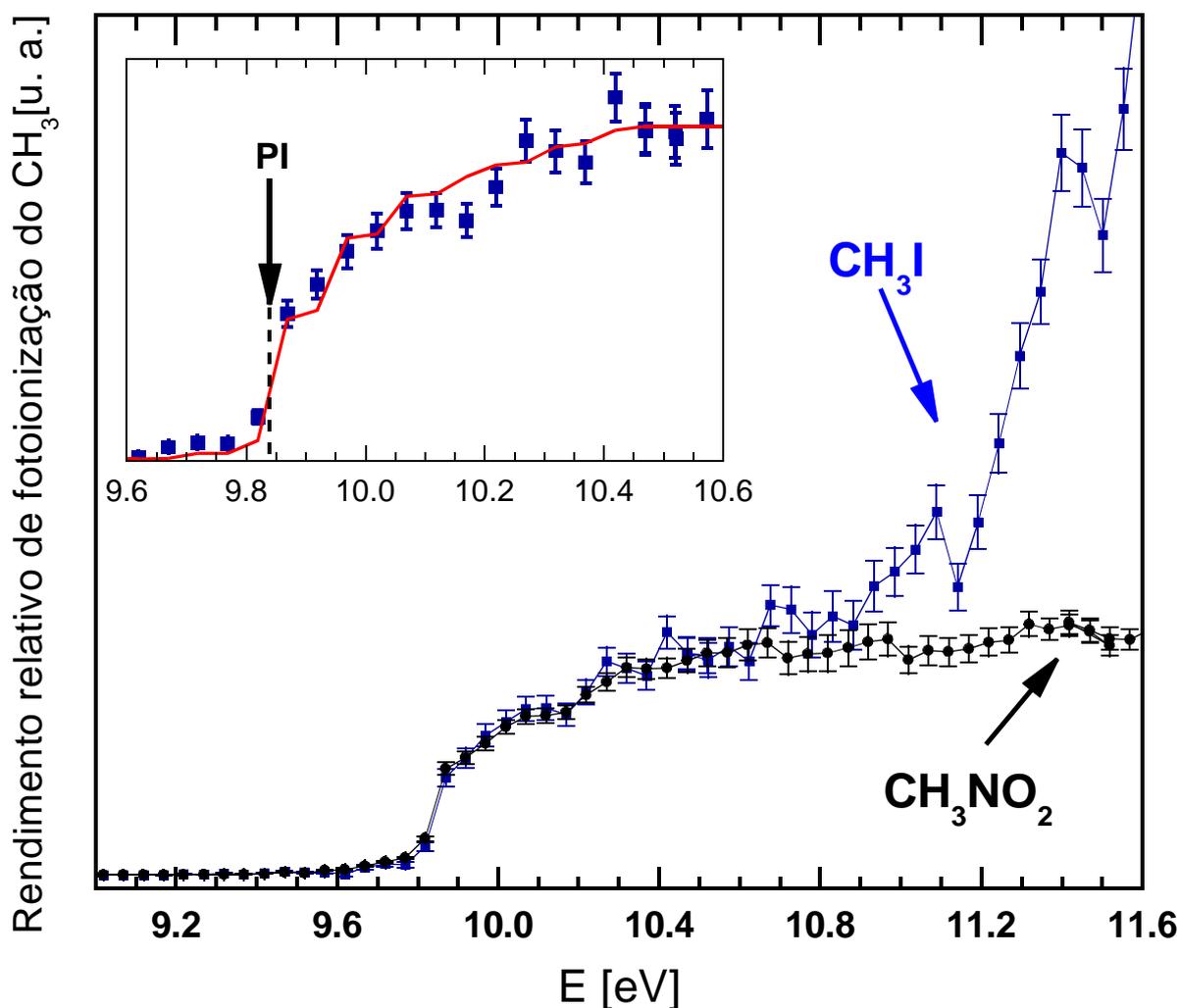


Figura 41: Rendimento relativo de fotoionização do CH_3 a partir da pirólise de dois precursores CH_3I (quadrados azuis) e CH_3NO_2 (pontos pretos). No quadro em destaque a simulação de limiar (curva em vermelho) e a indicação do potencial de ionização PI.

Na curva correspondente ao precursor CH_3I (quadrados azuis na Figura 41), o aumento súbito do sinal CH_3 em torno de 11 eV pode ser explicado pelo início da ionização dissociativa $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}$. Note-se que o limiar da literatura encontra-se

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH₃ e do Iodo medidos com radiação síncrotron

numa energia mais elevada (12,2 eV [117], [118], [119] e [120]), indicando que em nosso experimento o precursor CH₃I se encontra ainda significativamente quente na zona de interação em que a radiação síncrotron atravessa o feixe molecular. Um início de ionização dissociativa similar também é observado para o precursor CH₃NO₂, mas a energias superiores às da faixa observada na Figura 41. Na verdade, as moléculas precursoras, ainda presentes no feixe molecular podem manter uma considerável energia vibracional interna, que produz "bandas quentes" no processo de fotoexcitação conduzindo à ionização dissociativa.

O produto CH₃, provavelmente, possui energia de vibração interna após a dissociação via pirólise, mas em menor grau do que as moléculas precursoras no feixe molecular. A energia do CH₃ é distribuída pelos estados vibracionais e rotacionais excitados e podem afetar o início da curva de ionização (Figura 41). Foi tentado um modelo para a determinação da forma do início das curvas de fotoionização para a ionização direta de CH₃ produzido pela pirólise dos dois precursores, CH₃NO₂ e CH₃I, aplicando fatores Franck-Condon (FC) encontrados por Botschwina e colaboradores [121] para a excitação dos dois modos ativos na ionização do CH₃ [122], o modo de estiramento simétrico e de dobramento. Este modelo depende de três variáveis: o potencial de ionização (PI) adiabático, a temperatura de vibração e a temperatura rotacional. Uma vez que o PI já foi precisamente determinado [122], o mesmo foi fixado a 9,839 eV. A temperatura rotacional não tem nenhum efeito detectável na presente simulação e é fixada em um valor médio de 600 K. Apenas a temperatura vibracional é deixada livre para variar. O quadro em destaque da Figura 41 mostra em escala ampliada o início simulado (curva em vermelho) juntamente com os valores experimentais (quadrados azuis) no caso do precursor CH₃I apenas, por uma questão de clareza. Para ambos os precursores houve um acordo satisfatório entre o rendimento total de íon simulado e o da experiência. As temperaturas vibracionais obtidas para o CH₃ neutro são: (4500 ± 800) K e (2100 ± 500) K para os espectros de CH₃NO₂ e CH₃I, respectivamente. Embora estes valores pareçam altos, eles só correspondem à excitação de um quantum de estiramento simétrico CH₃. Assim, o precursor pode facilmente atuar como um coletor de energia e, posteriormente distribuí-la em energia interna dos fragmentos de pirólise. As temperaturas vibracionais obtidas dependem, principalmente, da qualidade dos factores de FC

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH₃ e do Iodo medidos com radiação síncrotron

calculados por Botschwina [121]. No entanto, vale notar que a temperatura vibracional não afeta significativamente a curva de rendimento de fotoionização do CH₃, mesmo no limiar (como mostra as curvas de ambos os precursores na Figura 41). Isso já foi discutido por Aguirre e Pratt, [123], que demonstraram que o CH₃ tem uma seção de choque quase independente da energia interna a 118,2 nm para a faixa de excitação vibracional consideradas neste trabalho. Este ponto é essencial para validar nossa medição da seção transversal em 118,2 nm usando uma fonte de pirólise para os radicais.

Observe que a simulação apresentada na inserção da Figura 41 foi realizada desprezando completamente os processos de auto-ionização. O bom acordo com o sinal medido valida esta hipótese no intervalo 9 - 11,5 eV. Também justifica o fato de que a escala de energia dos fótons do espectro de fotoionização, que envolve apenas a ionização direta em níveis rovibracionais do estado fundamental do cátion possa ser deslocada pelo valor de energia referente ao potencial de extração aplicado em nosso experimento. Desta forma, o efeito de campo elétrico pode ser corrigido como mencionado anteriormente. A mesma correção foi aplicada no espectro da Figura 42 a seguir.

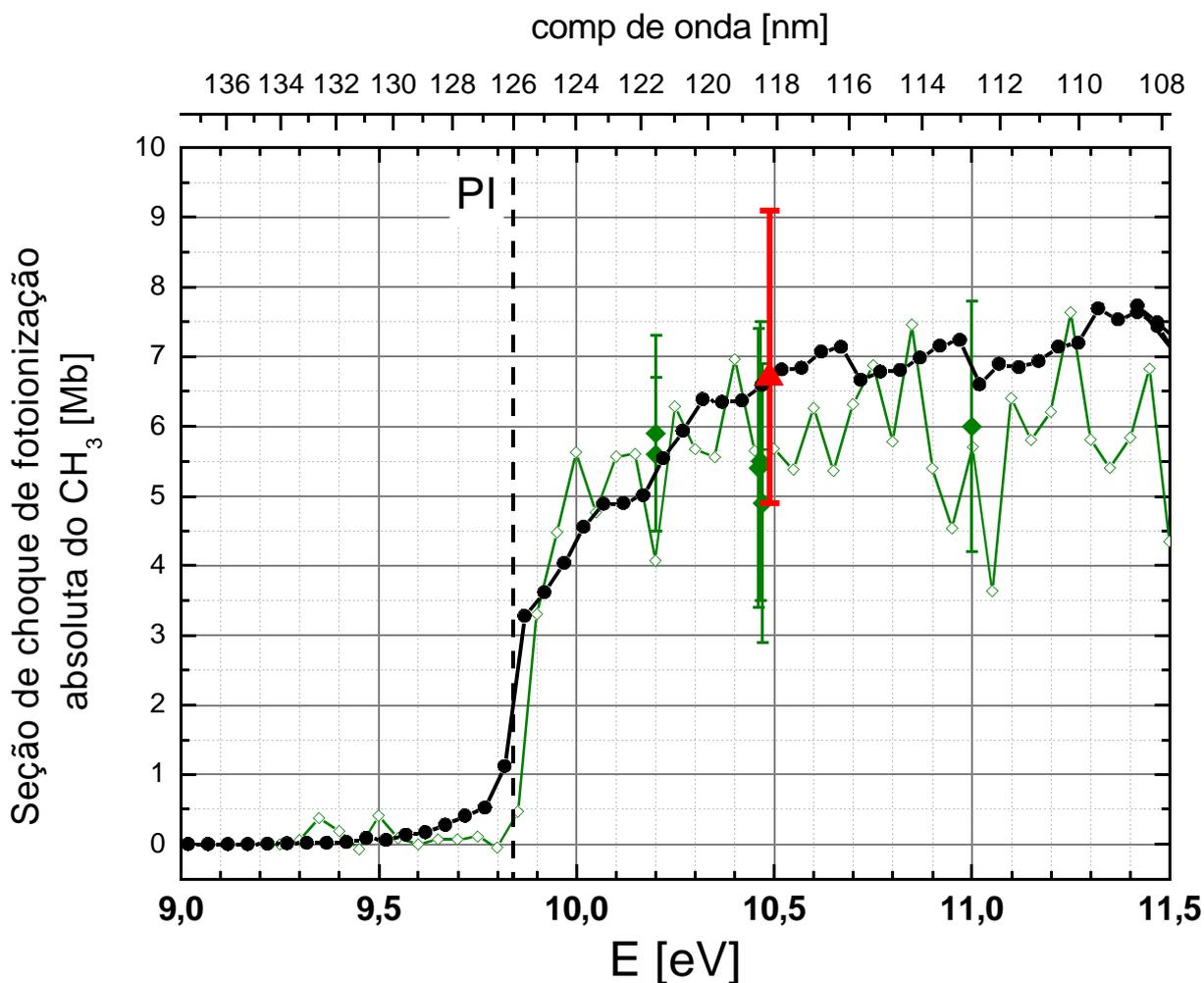


Figura 42: Seção de choque de fotoionização absoluta do CH_3 , medida neste trabalho a partir do precursor CH_3NO_2 (curva em preto), juntamente com os resultados de Taatjes e colaboradores [87] (resultados em verde). O triângulo vermelho aponta o ponto usado para calibração do espectro de rendimento em escala absoluta com a sua barra de erro.

A Figura 42 apresenta a seção de choque de fotoionização absoluta do CH_3 produzido a partir da pirólise de CH_3NO_2 calibrado a partir da medição 118,2 nm, juntamente com os resultados de Taatjes e colaboradores [87] para comparação. As duas medições independentes desta seção de choque de fotoionização estão em bom acordo sob todas as barras de erro. Contudo, o nosso espectro exibe uma melhor relação sinal-ruído. Note que existe uma diferença que aparece entre os limiares das duas curvas. Esta diferença não pode ser atribuída a um efeito da temperatura, devido à energia interna de CH_3 no caso da fonte de pirólise, como dito acima. Por outro lado, a forma da curva de limiar de ionização de CH_3 produzidos por fotólise não é comentada em detalhes por

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH₃ e do Iodo medidos com radiação síncrotron

Taatjes e colaboradores [87]. A energias de fótons maiores do que 10,5 eV, a nossa curva de seção de choque é em média cerca de 1 Mb superior à curva média de Taatjes [87], mas o acordo entre os nossos resultados mantém-se bastante satisfatório em todas as barras de erro.

A Tabela 11 a frente reúne todos os pontos experimentais, em escala absoluta, obtidos neste trabalho para a seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃, a partir do precursor CH₃NO₂.

| Energ. [eV] | $\sigma_{\text{CH}_3}^{\text{CH}}$ [MB] |
|-------------|---|-------------|---|-------------|---|-------------|---|
| 9,02 | 0,00 | 10,27 | 5,94 | 11,52 | 7,01 | 12,62 | 12,69 |
| 9,07 | 0,00 | 10,32 | 6,39 | 11,42 | 7,73 | 12,67 | 10,36 |
| 9,12 | 0,00 | 10,37 | 6,34 | 11,47 | 7,49 | 12,72 | 12,83 |
| 9,17 | 0,00 | 10,42 | 6,37 | 11,52 | 7,23 | 12,77 | 14,53 |
| 9,22 | 0,01 | 10,47 | 6,59 | 11,57 | 7,21 | 12,82 | 16,80 |
| 9,27 | 0,01 | 10,52 | 6,81 | 11,62 | 7,53 | 12,87 | 16,59 |
| 9,32 | 0,02 | 10,57 | 6,83 | 11,67 | 5,89 | 12,92 | 17,17 |
| 9,37 | 0,02 | 10,62 | 7,07 | 11,72 | 7,21 | 12,97 | 18,87 |
| 9,42 | 0,03 | 10,67 | 7,14 | 11,77 | 7,69 | 13,02 | 20,38 |
| 9,47 | 0,09 | 10,72 | 6,67 | 11,82 | 8,15 | 13,07 | 22,08 |
| 9,52 | 0,06 | 10,77 | 6,78 | 11,87 | 8,69 | 13,12 | 23,58 |
| 9,57 | 0,14 | 10,82 | 6,81 | 11,92 | 9,45 | 13,17 | 21,71 |
| 9,62 | 0,17 | 10,87 | 6,98 | 11,97 | 9,70 | 13,22 | 16,87 |
| 9,67 | 0,28 | 10,92 | 7,16 | 12,02 | 10,63 | 13,27 | 20,22 |
| 9,72 | 0,41 | 10,97 | 7,24 | 12,07 | 10,90 | 13,32 | 23,53 |
| 9,77 | 0,53 | 11,02 | 6,60 | 12,12 | 7,99 | 13,37 | 26,53 |
| 9,82 | 1,12 | 11,07 | 6,89 | 12,17 | 8,90 | 13,42 | 28,62 |
| 9,87 | 3,28 | 11,12 | 6,85 | 12,22 | 9,76 | 13,47 | 32,40 |
| 9,92 | 3,62 | 11,17 | 6,94 | 12,27 | 10,82 | 13,52 | 32,84 |
| 9,97 | 4,04 | 11,22 | 7,14 | 12,32 | 12,06 | | |
| 10,02 | 4,56 | 11,27 | 7,20 | 12,37 | 12,95 | | |
| 10,07 | 4,88 | 11,32 | 7,69 | 12,42 | 14,06 | | |
| 10,12 | 4,90 | 11,37 | 7,53 | 12,47 | 14,78 | | |

Tabela 11: Pontos experimentais, em escala absoluta, para a seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃, a partir do precursor CH₃NO₂.

A seguir, a Figura 43 mostra a seção de choque de fotoionização absoluta do átomo do iodo no seu estado fundamental ²P_{3/2}, provenientes de três estudos:

- Figura 43 (a) mostra o espectro de ionização obtido por Berkowitz e colaboradores a partir de uma fonte de evaporação AgI, com uma resolução de 0,28 Å (que é uma

III.4.5 Calibração absoluta das curvas de rendimento de fotoionização do CH₃ e do Iodo medidos com radiação síncrotron

resolução média de energia de fótons de 3 meV na região observada) [90]. Este espectro foi calibrado em uma escala absoluta de seção de choque através do valor que obtivemos para $\sigma_i^I = 74$ Mb a 118,2 nm (triângulos vermelhos) a uma largura de laser de cerca de 0,055 nm ou 5 meV.

- Figura 43 (b) apresenta o nosso espectro de ionização registrado com radiação síncrotron, com uma resolução de energia de fótons ligeiramente inferior do que a do espectro de Berkowitz e colaboradores (4 MeV), calibrado em seção de choque de absoluta, também utilizando o mesmo valor em 118,2 nm ($\sigma_i^I = 74$ Mb).
- Figura 43 (c) apresenta o resultado de cálculos da seção de choque do iodo realizados por Robicheaux e Greene [124]. Desta vez, preservou-se a escala absoluta obtida pelos autores em seus cálculos e representamos o nosso resultado ($\sigma_i^I = 74$ Mb) pelo triângulo vermelho, juntamente com a sua incerteza associada.

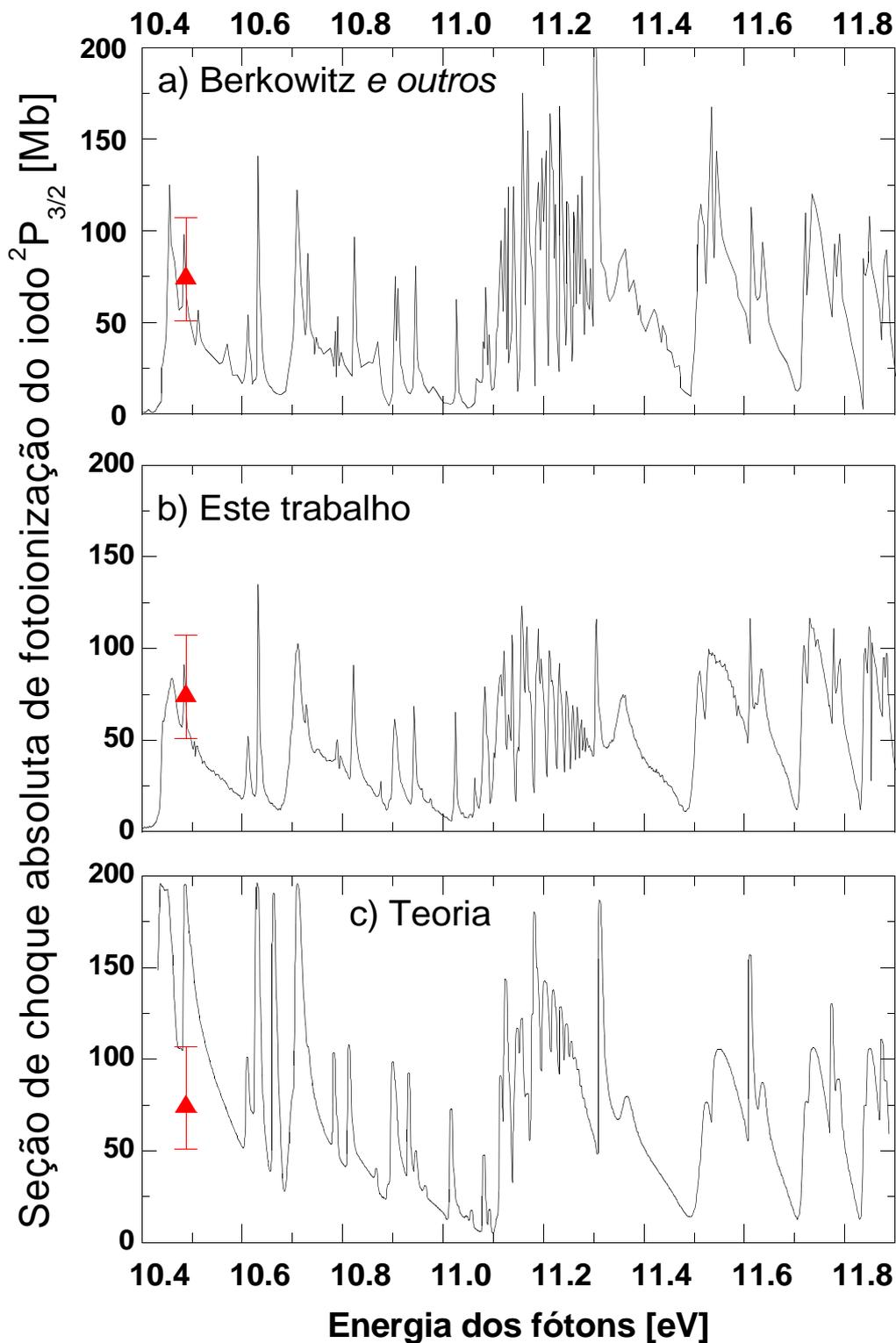


Figura 43: Seção de choque do átomo de iodo $2P_{3/2}$ em função da energia dos fótons por: (a) J. Berkowitz e colaboradores [90] calibrado pelo valor medido neste trabalho a 118,2 nm, (b) resultados deste trabalho obtidos com radiação síncrotron a partir da pirólise do CH_3I , (c) Cálculos teóricos de [124]

Cabe ressaltar a boa concordância que é obtida entre as duas curvas da seção de choque experimentais (a) e (b), exceto para pequenas discrepâncias em amplitude na região 11,1-11,4 eV. No que diz respeito à forma geral do espectro, um razoável acordo é observado entre teoria e experiência, com exceção de três bandas fortes no espectro teórico (em 10,44 eV, 10,48 eV e 10,66 eV), que não se ajustam adequadamente aos dados experimentais.

III.5. Conclusão

Os resultados demonstram que a combinação de experimentos baseados em radiação síncrotron e laser VUV utilizando a mesma fonte de pirólise (produção de radical) fornece informações complementares essenciais para a medição de seções de choque de fotoionização absolutas. Medimos a seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃ entre o seu limiar de ionização (a 9,839 eV) [125] e 11,5 eV. O pequeno efeito da temperatura de vibração do radical CH₃ nas curvas de seção de choque valida a hipótese de uma seção de choque independente da temperatura no intervalo de temperaturas utilizado neste trabalho (800 - 1400 °C). Em particular, isto valida o procedimento para a medição da seção de choque absoluta do CH₃ a 118,2 nm, como foi mostrado pelos histogramas construídos a partir de muitas medições de temperatura de pirólise. Durante esta medida de calibração, a medição da função de resposta do aparelho permitiu, pela primeira vez a medida da seção de choque de fotoionização absoluta do CH₃I a 118,2 nm, em boa concordância com o valor extraído de medições de dipolo por impacto de elétrons.

A seção de choque de fotoionização do iodo atômico (I, ²P_{3/2}) foi calibrada em escala absoluta, pela primeira vez, tanto na curva de altíssima qualidade de ionização de Berkowitz e colaboradores quanto a nossa medição.

Especial cuidado foi tomado neste trabalho sobre a avaliação de diferentes fontes de incertezas que são geralmente associadas a este tipo de medidas absolutas. Elas vão

melhorar a confiança dada para a execução desses dados em modelos planetários.

Este trabalho apresenta o primeiro passo em direção a um estudo de laboratório preciso da fotólise de metano em 121,6 nm relacionados com a fotoquímica da atmosfera de Titã. De forma mais geral, as medidas exatas das seções de choque de fotoionização desses radicais de hidrocarbonetos de pequeno porte são altamente necessárias para a modelagem da fotoquímica de atmosferas planetárias e cometas. Medições semelhantes utilizando precursores pertinentes nesta fonte de pirólise e na mesma instalação experimental calibrada podem ser realizadas em estudos de hidrocarbonetos e radicais de ciano-hidrocarbonetos.

Capítulo IV Conclusão Geral

Este trabalho se encerra com bons resultados sobre os dois objetivos científicos almejados, que foram a espectroscopia dos estados altamente excitados (estados de Rydberg) do HC_3N e a obtenção das seções de choque de fotoionização do radical metil e do iodo atômico, bem como as suas curvas de rendimento parcial sobre um grande intervalo de energia.

Apresenta novos resultados, no que tange ao primeiro objetivo, destaque para a curva de absorção do HC_3N que teve todas as transições importantes e observáveis na faixa de energia entre 76000 e 90000 cm^{-1} re-atribuídas, de onde retira-se que estas atribuições foram facilitadas graças a medidas PES (realizados durante o estudo REMPI) e com a ajuda de analogias com o modelo do átomo semi-unido e também com moléculas semelhantes, seja em número de elétrons seja no número de ligações triplas com o carbono. Destaque à analogia com o acetileno, que serviu para a atribuição de novas séries.

Outro destaque vai para o primeiro registro, que se tem notícia, de um espectro a múltiplos fótons, ou espectro REMPI (3+1) para a molécula de HC_3N . Tal espectro mostrou-se rico em estruturas e ao mesmo tempo elucidativo ao se confirmar a existência de estados altamente pré-dissociativos, através da ausência de algumas bandas presentes no espectro de absorção, e que foi inicialmente sugerido através da inspeção direta da largura de algumas bandas do espectro de absorção. Quanto à riqueza do espectro REMPI, devemos nos atentar aos diferentes estados presentes no espectro REMPI em relação ao espectro de absorção. A obtenção do registro destes estados, acessíveis com o emprego de técnica REMPI, revela transições que ainda não tinham sido observadas e que por conseguinte ainda não são levadas em conta em modelos foto-dinâmicos (modelagem computacional de HC_3N em atmosferas sujeitas à incidência de grandes fluxos de radiação UV ou VUV, por exemplo).

O espectro REMPI que obtivemos apresenta-se com bandas de transição mais finas do que as do espectro de absorção que é tido como referência atualmente, bem como uma menor incerteza na posição energética das mesmas. Tal precisão energética nos permitiu atribuir sem ambiguidade bandas de origem e bandas vibracionais das séries

de Rydberg, bem como os defeitos quânticos associados aos estados.

Do fato de que os resultados obtidos com o emprego da técnica REMPI na garrafa magnética foram melhor entendidos a partir de resultados obtidos pela técnica de PES o leitor é conduzido a tomar consciência da complementariedade entre estes dois tipos de técnicas. Logo, podemos concluir que os bons resultados que obtivemos nesta parte do trabalho são frutos de uma aplicação adequada de uma técnica extremamente completa e arrojada.

Agora, no que diz respeito ao segundo objetivo mostramos que é possível obter através da técnica de pirólise combinada com espectrometria de massa, ambas cercadas de grande rigor nos procedimentos de medida e tratamento de dados, as seções de choque de fotoionização e as curvas de rendimento parcial para o radical metil CH_3 e o iodo atômico. Este procedimento, baseado na quantificação da quebra molecular de um precursor através da transferência de energia térmica, mostrou-se independente da temperatura para o intervalo em que trabalhamos. Desenvolvemos todo um procedimento para a calibração de uma cadeia de medida de espectrometria de massa por ionização a laser de comprimento de onda de 118,2 nm (ICARE), que posteriormente foi utilizado para as medidas absolutas de seção de choque. Compreendemos e controlamos fatores importantes envolvidos no processo de pirólise como a expansão térmica do jato molecular e as reações químicas entre produtos e produtos mais precursores. O procedimento de medida de seção de choque por pirólise acarretou o uso de duas diferentes plataformas experimentais, ICARE e linha de luz síncrotron DESIRS – SOLEIL o que se mostrou extremamente necessário devido à complementariedade dos resultados que foram gerados. No que diz respeito ao iodo atômico, apesar de ser um átomo bastante conhecido, o mesmo ainda não tinha a sua seção de choque de fotoionização estudada de forma experimentalmente rigorosa até este trabalho.

Os procedimentos experimentais desenvolvidos e conduzidos nesta etapa se mostraram bastante trabalhosos, pois envolveram a construção de diversos protótipos de pirólise, diferentes tentativas de concentrações de misturas de gases para a obtenção do fator de resposta de massa, a obtenção de resultados relevantes em sua estatística e que se tornassem por conseguinte confiáveis.

Os resultados aqui reunidos são importantes para estudos que buscam informações da interação da radiação eletromagnética na região VUV e UV tanto da molécula de HC_3N quanto dos Radicais CH_3 e iodo, informação esta quantitativa no caso para os dois últimos radicais. Estudos estes, que podem dar pistas sobre como ocorrem os processos de reações químicas nas quais um destes elementos são produtos de reações em ambientes sujeitos a incidência de radiações VUV e UV, por exemplo. Podemos citar neste contexto, a fotólise do metano pela radiação solar Lyman α (121,6 nm) na alta atmosfera de Titã que é tida como primária em processos químicos de formação de moléculas maiores. O estudo espectroscópico da molécula de cianoacetileno (HC_3N) forneceu indicações dos processos induzidos pela absorção de radiação eletromagnética na faixa de energia dos estados de Rydberg, o que pode ser utilizado para a proposição de mecanismos de formação de moléculas ainda maiores (HC_{2n+1}N , $n > 1$), presentes no meio interestelar.

Em termos pessoais posso, afirmar que este trabalho contribuiu enormemente para a minha formação profissional, no que diz respeito à espectroscopia fundamental, tanto teórica quanto experimental, bem como técnicas de medidas de seção de choque absolutas. Para a obtenção dos resultados que aqui foram apresentados, trabalhei em plataformas experimentais (ICARE, linha de luz síncrotron DESIRS - SOLEIL, garrafa magnética) que envolveram diferentes fontes de ionização (laser e radiação síncrotron); e diferentes técnicas de detecção, seja para íons (TOF, PEPICO) ou para elétrons (garrafa magnética). A diversidade de resultados que são gerados por estas plataformas implicou na minha aproximação de diversos procedimentos e programas de tratamento de dados. Logo, vale dizer que esta tese ampliou bastante a minha formação científica.

Este trabalho deixa como perspectiva primordial com relação à molécula de HC_3N a certeza da possibilidade de execução do seu estudo REMPI, fato este que não tínhamos certeza antes do início do trabalho. Assim, uma primeira via de trabalho poderia ser a extensão da análise para regiões de maior e menor energia, com relação às exploradas

aqui neste trabalho.

Já que parte das análises aqui apresentadas foram feitas com base na analogia com moléculas que possuíam o mesmo número de ligação tripla que o HC_3N , uma nova via de estudo poderia ser a avaliação do efeito do aumento no número deste tipo de ligação sobre os estados de Rydberg a partir de estudos REMPI nas moléculas tipo cianopoliinas $\text{HC}_{(3n+1)}\text{N}$, moléculas estas que são moléculas de grande interesse astrofísico, como já foi dito.

Experimentalmente, tem-se a perspectiva de aquisição de uma placa de aquisição rápida para os sinais produzidos pelos fotoelétrons na garrafa magnética. Isto implicará na possibilidade de registro de um espectro de tempo de voo para cada pulso de laser. Logo, existirá no lugar de um ponto que é uma integração indiscriminada (em energia) de todos os elétrons, um conjunto de pontos que é o espectro de tempo de voo para cada passo de energia do laser. Este conjunto de pontos tratado de forma adequada poderá produzir um espectro REMPI (através da integração dos fotoelétrons de interesse) ou um espectro de PES.

Quanto ao segundo objetivo, tem-se a perspectiva de medidas das seções de choque dos outros radicais produzidos na fotólise do metano (CH_2 e CH) através do processo de pirólise ou de outra técnica de quebra molecular, como a descarga elétrica. Outra via de trabalho neste contexto da fotólise do metano é a observação das frações de rendimento para a fotólise do metano.

No que tange ao procedimento de calibração de resposta de massa, seria interessante a sua aplicação a outras plataformas experimentais que o ICARE para a obtenção de outras medidas absolutas.

Experimentalmente, existe o método de descarga elétrica a ser posto em funcionamento, no intuito de realizar a quebra molecular, sendo que a mesma já se mostrou eficiente durante os primeiros testes na plataforma experimental ICARE.

Capítulo V Anexos

V.1. Artigos publicados como referência deste trabalho

Segue em anexo a seguir os artigos relacionados a este trabalho de tese publicamos até a data da defesa.

Determination of the Absolute Photoionization Cross Sections of CH₃ and I Produced from a Pyrolysis Source, by Combined Synchrotron and Vacuum Ultraviolet Laser Studies[†]

Bérenger Gans, Luiz A. Vieira Mendes,[§] Séverine Boyé-Péronne, Stéphane Douin, Gustavo Garcia,^{||} Héloïse Soldi-Lose,^{||} Barbara K. Cunha de Miranda,^{§,⊥} Christian Alcaraz,[⊥] Nathalie Carrasco,[#] Pascal Pernot,[⊥] and Dolores Gauyacq*

Laboratoire de Photophysique Moléculaire, CNRS UPR 3361, Univ. Paris-Sud 11, Bât. 210, F-91405 Orsay Cédex, France

Received: September 30, 2009; Revised Manuscript Received: November 5, 2009

A pyrolysis source coupled to a supersonic expansion has been used to produce the CH₃ radical from two precursors, iodomethane CH₃I and nitromethane CH₃NO₂. The relative ionization yield of CH₃ has been recorded at the SOLEIL Synchrotron Radiation source in the range 9.0–11.6 eV, and its ionization threshold has been modeled by taking into account the vibrational and rotational temperature of the radical in the molecular beam. The relative photoionization yield has been normalized to an absolute cross section scale at a fixed wavelength (118.2 nm, $\sigma_i^{\text{CH}_3} = 6.7_{-1.8}^{+2.4}$ Mb, 95% confidence interval) in an independent laboratory experiment using the same pyrolysis source, a vacuum ultraviolet (VUV) laser, and a carefully calibrated detection chain. The resulting absolute cross section curve is in good agreement with the recently published measurements by Taatjes et al.,¹ although with an improved signal-to-noise ratio. The absolute photoionization cross section of CH₃I at 118.2 nm has also been measured to be $\sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}} = (48.2 \pm 7.9)$ Mb, in good agreement with previous electron impact measurements. Finally, the photoionization yield of the iodine atom in its ground state ²P_{3/2} has been recorded using the synchrotron source and calibrated for the first time on an absolute cross section scale from our fixed 118.2 nm laser measurement, $\sigma_i^{2\text{P}_{3/2}} = 74_{-23}^{+33}$ Mb (95% confidence interval). The ionization curve of atomic iodine is in good agreement, although with slight variations, with the earlier relative ionization yield measured by Berkowitz et al.² and is also compared to an earlier calculation of the iodine cross section by Robicheaux and Greene.³ It is demonstrated that, in the range of pyrolysis temperature used in this work, all the ionization cross sections are temperature-independent. Systematic care has been taken to include all uncertainty sources contributing to the final confidence intervals for the reported results.

I. Introduction

Hydrocarbon radicals play an important role in planetary atmospheres, particularly in Titan, the largest moon of Saturn, which presents a dense atmosphere mainly composed of dinitrogen N₂ with a large amount of methane CH₄ (around 1.5% in the stratosphere). Among all the gas-phase reactions in the upper atmosphere of Titan, photodissociation plays an important role inducing formation and destruction of many species by the solar radiation.⁴ In particular, the photolysis of CH₄ by solar photons around 121.6 nm (solar Lyman- α) gives rise to the formation of small hydrocarbon radicals, while N₂ is dissociated by vacuum ultraviolet (VUV) radiation and by high-energy electrons from Saturn's magnetosphere. The resulting small radicals further recombine or undergo a chain of reactions leading to the production of numerous large hydrocarbons and nitriles, especially unsaturated polyynes and cyanopolyynes.

Branching ratios of the methane photolysis products, i.e., the CH₃, CH₂, and CH radicals, should be determined with the

highest possible degree of accuracy to be included in the photochemical models of Titan's atmosphere. Hébrard et al.⁵ evaluated the effect of accurately studying the reactions of interest for Titan at low temperature. One important result of this paper is the identification of a short list of seven key reactions controlling the uncertainty on the present photochemical model for Titan's atmosphere. In this list, the photolysis of methane appears as one of the most influential processes in the whole stratosphere and upper atmosphere.

However, an evaluation of the existing literature⁶ on CH₄ photolysis pathways at Lyman- α highlighted contradictory values on the branching ratios. Many laboratory experiments aiming at these branching ratio measurements involve mass analysis of the photofragments through VUV photoionization of these radicals. Nevertheless, to convert such mass spectrometry investigations into quantified branching ratios, absolute photoionization cross sections of all radicals under consideration are needed with a good accuracy. Absolute photoionization cross sections of several stable hydrocarbons have been measured earlier (see for instance refs 7–11). However, absolute photoionization cross sections of radicals are far less well-known.^{12–14} One challenging issue is to produce these radicals with sufficient quantities and in a well-controlled way, to avoid chemical recombination or reactivity, that means in the diluted gas phase. The other difficulty is to determine their absolute concentration. With the aim of characterizing them, two kinds of radical

[†] Part of the "Benoît Soep Festschrift".

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: dolores.gauyacq@u-psud.fr.

[§] Laboratório de Espectroscopia e Laser, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brazil.

^{||} Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St Aubin, France.

[⊥] Laboratoire de Chimie-Physique, CNRS UMR 8000, Univ. Paris-Sud 11, France.

[#] Laboratoire ATMOS, Univ. Versailles St Quentin, CNRS, France.

sources have been developed in the past, either pyrolysis sources^{15–18} or photolysis sources.^{11,12,19–21} For each of them, suitable precursors have to be selected to efficiently dissociate into the desired radical.

The absolute photoionization cross section of the methyl radical (CH_3), the second main product of the methane photolysis in the upper atmosphere of Titan according to the critical review of Hebrard et al.,²² and its relative formation yield in the methane photolysis at 121.6 nm are crucial data for Titan's atmospheric models. Very recently, Taatjes et al.¹ measured the absolute photoionization cross section of CH_3 produced from the photolysis of several precursors by means of two independent methods: (i) by using a pulsed laser-photolysis/time-resolved synchrotron mass spectrometry and (ii) by using photolysis in a molecular-beam ion-imaging apparatus. The synchrotron photoionization measurements have been carried out by using two precursors, acetone and methyl vinyl ketone, for which the photoionization cross sections at given UV wavelengths are known.^{23,24} The measurements involving a molecular-beam ion-imaging apparatus have been performed on the 266 nm photolysis of the CH_3I precursor and were extracted by evaluating the iodine atom photoionization cross section from refs 2 and 3.

The present work aims at two goals: (i) the measurement of the absolute photoionization cross section of methyl radical CH_3 and iodine atom $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ by using a pyrolysis source and the comparison of our results with those of ref 1; (ii) the careful statistical evaluation of the uncertainties attached to this measurement to fulfill the requirements for implementation in planetary models.^{25,26}

The pyrolysis source was chosen in the present study because of its high radical production efficiency and because of the lack of a photolysis laser attached to the beamline at the synchrotron radiation experiment. Moreover, the same pyrolysis source was used in the laboratory VUV laser experiment to work within experimental conditions for the radical production as close as possible to those of the synchrotron-based experiments. Furthermore, this procedure allowed us to complement the data obtained at the synchrotron radiation by the laser-based experimental data and vice versa. Special attention was given to the subsequent reactivity occurring in the source, as detailed in the text below. Finally, a major point of this work was to ensure that the measurement of the CH_3 and I photoionization absolute cross section was not temperature-dependent, in the range of pyrolysis temperatures used in this work.

II. Experimental Section

The present experiments have been carried out with two independent and complementary experimental setups, by using either a synchrotron radiation-based or a laser-based molecular beam-mass spectrometer apparatus. Nevertheless, both apparatuses used duplicated pyrolysis sources, to work with similar conditions of radical production.

A. Pyrolysis Source. The CH_3 radicals are produced from two commercial precursor molecules (methyl iodide CH_3I , Sigma-Aldrich 99.5% or nitromethane CH_3NO_2 , Sigma-Aldrich 99%) in a pyrolysis source which has been described elsewhere.^{15,16,18} Briefly, a continuous molecular beam is produced in the expansion chamber through a water-cooled nozzle (70 μm diameter in the laser experiment, 50 μm diameter in the synchrotron experiment) from a gas mixture composed by the precursor molecule and rare gas. To limit the reactivity of the pyrolysis products, the precursors are diluted in a large excess of helium or argon upstream to the

nozzle (a few percent of CH_3I or CH_3NO_2). The typical backing pressure is about 100–200 mbar in the laser-based experiment and 1 bar in the synchrotron-based experiment. The expanded gas enters a SiC tube (1 mm diameter) heated with an adjustable current applied between two electrodes. These electrodes are separated by approximately 3 mm and fixed close to the end of the tube to minimize bimolecular reactions. A typical heating power of about 10–70 W is applied, corresponding to a temperature range of 800–1450 °C. The temperature is measured by a pyrometer (KELLER disappearing filament pyrometer, PB 06 AF3) with an estimated relative accuracy of 20 °C.

B. VUV Laser Photoionization Measurements. B.1. Time-of-Flight Apparatus. The apparatus consists of a continuous molecular beam equipped with the pyrolysis source described above and coupled to a fixed VUV laser source at 118.2 nm and a time-of-flight (TOF) mass spectrometer for analysis.

The output gas mixture from the pyrolysis tube enters the expansion chamber with a typical working pressure maintained to 10^{-4} mbar with a 2000 L/s Edwards diffusion pump. The free molecular jet is skimmed (1 mm diameter) before the ionization region where it crosses at a right angle a VUV laser beam.

The VUV laser beam is generated by nonresonant third harmonic generation in a 20 cm long cell filled with about 5 Torr of Xenon, by focusing the 354.7 nm third harmonic of a pulsed Nd^{3+} :YAG laser (BMI, model 502-D.NS, 10 Hz, 30 mJ @ 355 nm) with a fused-silica plano-convex lens ($f = 120$ mm @ 355 nm). The two unfocused beams (UV at 354.7 nm and VUV at 118.2 nm) are recollimated by a MgF_2 lens and spatially separated by a MgF_2 prism to steer only the 118.2 nm VUV beam into the ionization chamber. The spectral width of the fundamental (1.064 μm) YAG laser beam is about 5 cm^{-1} , leading to an estimated spectral width of about 40 cm^{-1} for the 118.2 nm beam. The relative VUV photon flux is measured by using the photoelectric signal generated by irradiating a gold plate.

The ions produced in the interaction zone are extracted with a double acceleration stage, focused by an Einzel lens and collected by a microchannel plate after a 1.2 m flight tube. The typical mass resolution of the TOF spectrometer, $m/\Delta m$, is about 500 for $m = 15$. Mass spectra are recorded by an oscilloscope (LECROY LC584A 1 GHz) in 50 000 channels of 1 ns width. The ion signal is obtained by integration over a 30–100 ns wide time window centered on the mass peak of interest.

Figure 1 displays typical mass spectra at two different pyrolysis temperatures (panel (a) and (b)) for the CH_3I precursor. The corresponding difference spectrum is also plotted in panel (c). The only products observed in this experiment are CH_3 , I , and, to a lesser extent, I_2 and HI . This means that under the operating conditions of our pyrolysis source, subsequent reactions could not be completely avoided, and a compromise was found to form significant amounts of the CH_3 radical and to minimize reactivity. These subsequent reactions are taken into account in the data analysis as discussed in section III.A. Note that mass spectra have been recorded within the same pyrolysis conditions at the synchrotron radiation facility up to 15 eV and demonstrated that no other species were produced in a detectable amount.

B.2. Measurement of the Mass Discrimination Factor of the Detection System. To determine absolute photoionization cross sections, the knowledge of the apparatus function as a function of mass is required. Hence, the mass discrimination factors of the TOF mass spectrometer have been carefully

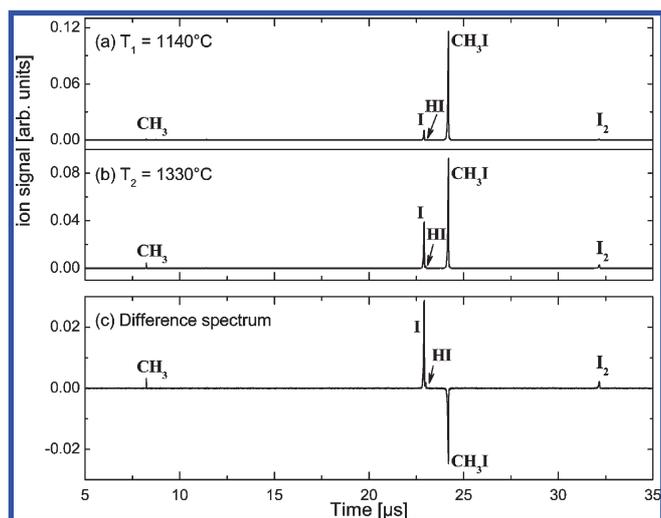


Figure 1. Mass spectra obtained at 118.2 nm from the pyrolysis of CH₃I precursor: (a) $T_1 = 1140$ °C; (b) $T_2 = 1330$ °C; (c) corresponding difference spectrum.

measured following the method described by Cool et al.²³ by using six species for which the absolute photoionization cross section value at 118.2 nm is well-known (ammonia, nitrogen monoxide, propene, acetone, cyclohexane, and ethyl bromide). Since propene is a gaseous hydrocarbon with an intermediate mass in the range of the masses used for the apparatus function and since it has a well-known photoionization cross section at 118.2 nm,⁹ it has been chosen as a reference for the calibration of the mass apparatus function. For each species, a calibrated mixture of propene P (1–2%) and compound A (1–2%) diluted in helium has been prepared. The ratio of the mass discrimination factors of the species A with respect to propene P has been determined experimentally from the ratio of the corresponding ion signals S_A/S_P

$$\frac{S_A}{S_P} = \frac{P_A F_A \times \sigma_i^A}{P_P F_P \times \sigma_i^P} \quad (1)$$

where P_A and P_P are the partial pressures in the molecular beam (measured via a Baratron gauge Pfeiffer CMR 361 with an accuracy of 0.2%); σ_i^A and σ_i^P are the absolute photoionization cross sections at 118.2 nm (with $\sigma_i^{\text{NH}_3} = 2.0 \pm 0.2$ Mb,^{27,28} $\sigma_i^{\text{NO}} = 2.0 \pm 0.2$ Mb,^{27,29,30} $\sigma_i^{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 11.2 \pm 1.1$ Mb,²³ $\sigma_i^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 21 \pm 4$ Mb,²³ $\sigma_i^{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 18.0 \pm 1.8$ Mb,¹⁰ and $\sigma_i^P = 11.0 \pm 1.1$ Mb⁹); and F_A and F_P are the mass discrimination factors for A and propene, respectively.

The ratio values, F_A/F_P , of the measured mass discrimination factors with respect to that of propene are reported together with their uncertainties in Figure 2. Note that the calibration curve of F_A/F_P must be equal to unity at the mass of propene (mass 42). All the measurements are performed within the same backing pressure conditions in the source chamber (see section II.A above). These apparatus function measurements are recorded at room temperature by using the same source chamber device with the pyrolysis heating system turned off. The knowledge of the mass discrimination factor is a crucial point for the measurement of absolute cross sections. Because for the determination of cross sections in this paper we need to extrapolate the mass discrimination factors, a careful calibration fit with its statistical extrapolation estimate has been performed by using the Bayesian data analysis.

To extrapolate a series of measurements out of the range of a control parameter, we need a model linking the observable to

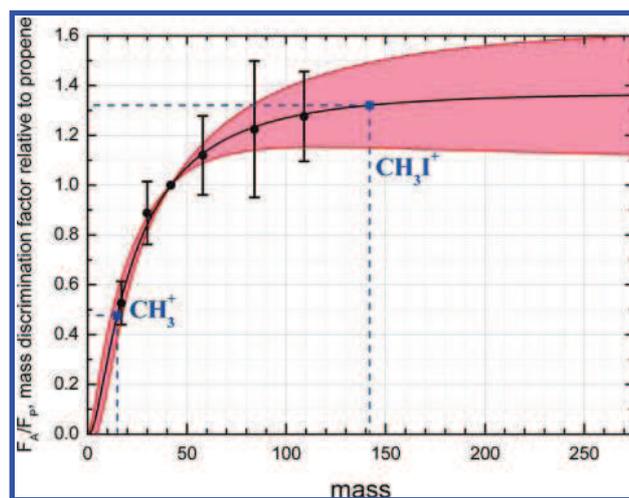


Figure 2. Calibration of the mass discrimination factor of the TOF mass spectrometer used in the laser experiments, with respect to propene. The black dots and error bars represent the experimental values and their 95% confidence intervals. Extrapolation by a sigmoid model is shown as a black straight line (see the text for details). The red lines represent the sample of model realizations compatible with the experimental data, as obtained by Bayesian data analysis (see text).

the control parameter and a representation of the measurement uncertainties. From these ingredients, it is possible to get predicted values and the associated confidence interval.

Bayesian data analysis provides a consistent framework for the calibration of a model to a training set and the subsequent probabilistic extrapolation.^{31,32} The calibration step estimates the probability density function (pdf) of the model parameters, conditional to the measurements (value and uncertainty) and to the chosen model.

The sigmoid model, $(F_A/F_P)_{\text{mod}}$ (noted below as $(F_{A/P})_{\text{mod}}$), is a function of the experimental mass m_{exp} and has three parameters, c_1 , c_2 , and c_3 , as follows

$$(F_{A/P})_{\text{mod}}(m_{\text{exp}}; c_1, c_2, c_3) = \left(0.5 + 0.5 \operatorname{erf} \left(\frac{\log \left(\frac{m_{\text{exp}}}{c_1} \right)}{c_2} \right) \right) \times c_3$$

Note that this model constrains our calibration curve to pass at $(F_{A/P})_{\text{mod}}(0) = 0$, as shown in Figure 2.

The *posterior* pdf of these parameters is

$$p(c_1, c_2, c_3 | (F_{A/P})_{\text{exp}}, (F_{A/P})_{\text{mod}}) \propto p((F_{A/P})_{\text{exp}} | c_1, c_2, c_3, (F_{A/P})_{\text{mod}}) \times p(c_1, c_2, c_3 | (F_{A/P})_{\text{mod}})$$

where $p(c_1, c_2, c_3 | (F_{A/P})_{\text{mod}})$ is the *prior* pdf which contains all information on the parameters independent of the measurements. In the present case, one has no prior preference and thus uses

$$p(c_1, c_2, c_3 | (F_{A/P})_{\text{mod}}) \propto \frac{1}{c_2}$$

which is uniform for c_1 and c_3 and log-uniform for c_2 (a positive scale parameter).

The *likelihood* function $p((F_{A/P})_{\text{exp}} | c_1, c_2, c_3, (F_{A/P})_{\text{mod}})$ is established from the probabilistic representation of the experimental uncertainties. In the case of normal additive errors, one has

$$p((F_{A/P})_{\text{exp}} | c_1, c_2, c_3, (F_{A/P})_{\text{mod}}) \propto \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{(F_{A/P})_{\text{exp}i} - (F_{A/P})_{\text{mod}}(m_{\text{exp}i}; c_1, c_2, c_3)}{u_i((F_{A/P})_{\text{exp}})} \right)^2 \right)$$

All information about the calibrated parameters can be obtained from their *posterior* pdf. In the present case, these parameters

have no specific interest. The *posterior* pdf is an intermediate to interpolation and extrapolation: the distribution of model values at any point of the curve can be obtained from the *posterior* pdf by the uncertainty propagation formula

$$p((F_{A/P})_{\text{mod}}(m')|(F_{A/P})_{\text{exp}}, (F_{A/P})_{\text{mod}}) = \int dc_1 dc_2 dc_3 (F_{A/P})_{\text{mod}}(m'; c_1, c_2, c_3) \times p(c_1, c_2, c_3|(F_{A/P})_{\text{exp}}, (F_{A/P})_{\text{mod}})$$

The most convenient way to perform these calculations is by a Monte Carlo approach, using representative samples of the quantities of interest. In a first step, a representative sample of the *posterior* pdf $p(c_1, c_2, c_3|(F_{A/P})_{\text{exp}}, (F_{A/P})_{\text{mod}})$ is obtained by Markov Chain Monte Carlo. This sample is then used to calculate directly a sample of $(F_{A/P})_{\text{mod}}(m')$ values, on which statistical estimates are performed.

The set of data and a sample of model predictions are reported in Figure 2.

B.3. Measurement of the Temperature-Dependent Gas Expansion Function. A second experimental parameter has to be taken into account in these absolute measurements: indeed the temperature of the pyrolysis source can also have an effect on the gas expansion. It leads to a signal decrease with increasing temperature as discussed by Zhang et al.³³ This temperature effect, which induces a variation of the density in the beam, strongly depends on the experimental conditions (backing pressure, pyrolysis source, distance between the skimmer and the pyrolysis tube outlet, skimmer size, ...) but does not depend significantly on masses as noticed by Zhang et al.³³ To determine this effect in terms of an expansion function, the ion signal from nitrogen monoxide (5.5% diluted in helium) has been measured as a function of the temperature within a pertinent range for CH_3I pyrolysis processes, i.e., between 800 and 1400 °C. The NO molecule has been chosen because of its low ionization energy (9.26 eV) and its robustness toward pyrolysis (6.5 eV bond energy).³⁴ A very small relative linear decrease of the NO^+ signal was observed, following the formula $[-5 \times 10^{-5}T + 1]$, valid for a temperature range between 800 and 1400 °C. This expansion function is shown as a linear fit of the NO^+ signal in Figure 3a. This expansion parameter is accounted for all ion signals observed during the temperature-dependent pyrolysis processes.

C. Synchrotron Photoionization Measurements. The relative photoionization yields were recorded on the DESIRS beamline³⁵ at the SOLEIL synchrotron facility in St. Aubin (France). This undulator-based beamline³⁶ delivers tunable radiation in the 5–40 eV energy range. The 6.65 m normal incidence monochromator³⁵ equipped with a 200 gr/mm grating provides a photon flux of up to 10^{12} ph/s with a resolution of 5 meV at 9 eV for a 100 μm exit slit. To eliminate the higher harmonics photons of the undulator, a gas filter³⁷ is used and filled with Ar up to 0.30 mbar.

Experiments were performed using the DELICIOUS II spectrometer installed in the differentially pumped vacuum chamber SAPHIRS.³⁸ This newly developed spectrometer consists of a velocity-map imaging (VMI) device³⁹ coupled to a Wiley–McLaren TOF and is described in detail elsewhere.⁴⁰ Briefly, a continuous molecular beam/pyrolysis source (identical to the one described in section II.A except for the nozzle diameter of 50 μm) is used in the SAPHIRS source chamber and skimmed toward the interaction chamber (1 mm diameter). There it crosses perpendicularly the synchrotron beam in the center of the DELICIOUS II spectrometer. After ionization, electrons and ions are extracted from this region by a static field of 666 V/cm. Ions are further accelerated with another static field of 666 V/cm and detected in coincidence with electrons

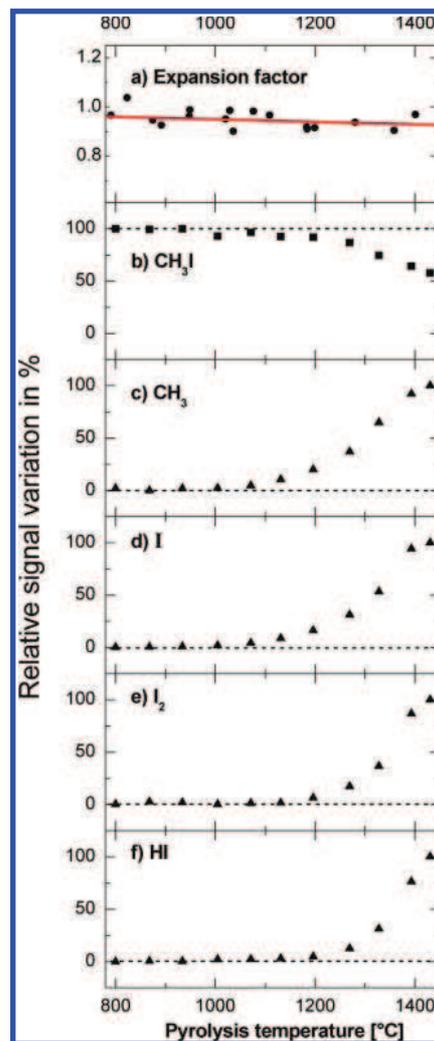


Figure 3. (a) Expansion function calibrated on the normalized NO^+ signal. (b) Signal depletion of the CH_3I precursor in percentage. (c) to (f) Growth percentages of the various observed pyrolysis products as a function of the pyrolysis temperature used in this work. Note that the temperature scale refers to the read temperature on the pyrometer and does not correspond to the gas temperature in the pyrolysis tube at high temperature above 1400 °C (see text).

of any energy between 0 and 6.67 eV, leading to photoelectron photoion-coincidence (PEPICO) spectra.^{41,42} The resulting spectra are normalized by the photon flux recorded by a calibrated VUV photodiode (IRD, SXUV100). Note that the same setup has been used in a parallel experiment to study the spectroscopy of the methyl cation and its isotopomers⁴³ via threshold photoelectron–photoion coincidence spectroscopy (TPEPICO).

To increase the number density of the precursor molecules, the liquid-phase precursors are bubbled into the jet via a helium or argon flow for CH_3I or CH_3NO_2 , respectively. Due to its high vapor pressure at ambient temperature, methyl iodide is cooled to -10 °C in the bubbler with a H_2O – NaCl bath. The heating power of the pyrolysis source is adjusted for optimal precursor conversion, i.e., 40 W for nitromethane and 50 W for methyl iodide.

III. Results and Discussion

Ion yield signals for pyrolysis fragments have been recorded at the SOLEIL synchrotron facility over a large VUV range by using both precursors, CH_3I and CH_3NO_2 . Absolute cross sections have been measured at a fixed wavelength in laser

experiments (118.2 nm), for the CH₃I precursor only, and have been used to calibrate the cross section curves over the VUV range scanned at the synchrotron facility.

A. Observed Processes for the Pyrolysis of CH₃I. In the temperature range of our pyrolysis source (800–1450 °C), the only observed products in the mass spectra are CH₃, I, HI, and I₂. We therefore assume that two pyrolysis reactions take place



where T_0 and T'_0 are the threshold temperatures for pyrolyses 2 and 3, respectively.

Pyrolysis 3 must occur with a much lower probability than pyrolysis 2 and does not necessarily occur at the same temperature. Indeed, this pyrolysis corresponds to the breaking of two bonds accompanied by a concerted elimination leading to the CH₂ radical and HI molecule.

Production of CH₂ and HI could also be interpreted as a reaction consecutive to pyrolysis 2, between the CH₃ and I products. In total, the net balance leading to CH₂ and HI remains the same. Note that no CH₂ signal could be detected in the present experiment, while only the corresponding HI signal was observed. This can be explained by the strong ionization cross section⁴⁴ of HI of about 44 Mb as well as a higher mass discrimination factor for HI than for CH₂. Hence, the lack of CH₂ signal seems to be indicative of a small photoionization cross section, as was assumed by Wang et al.⁴⁵

Further reactions also occur, albeit with a lower probability, between products and precursor and between products, since we also observe I₂ as a secondary product. The first reactions to be considered must contain the observed I₂ product and possibly another hydrocarbon product. As said in section II.B.1, the observed mass spectra recorded at the synchrotron radiation from 9 eV up to 15 eV showed no other hydrocarbon species, even those which have a significant photoionization cross section (like, for instance, CH₄ produced by the reaction CH₃I + HI → CH₄ + I₂). Therefore, under our experimental conditions, the only pertinent reactions yielding I₂ product are



Processes 4 and 5 are subsequent reactive steps following the dominant pyrolysis reaction 2. (Note that reaction 4 is equivalent to the combination of reactions 2 and 5.)

A last comment can be added, concerning all other reactions that could occur between products and between products and precursor, leading to hydrocarbon molecules (CH₄, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, ...) as well as iodo-hydrocarbons (CH₂I, ...). As said above, these reactions have been neglected, thanks to the observed mass spectra recorded with synchrotron radiation. In summary, reactions 2–5 are the only reactions to be considered in the following discussion.

Figure 3b displays the overall decrease of CH₃I signal (corrected by the VUV flux and presented with a percentage scale), and Figure 3c–f displays the increase in product ionization signals from reactions 2 to 5, i.e. of CH₃, I, I₂, and HI, respectively. The data of Figure 3c–f exhibit an apparent saturation effect for the highest temperature point. Indeed, above

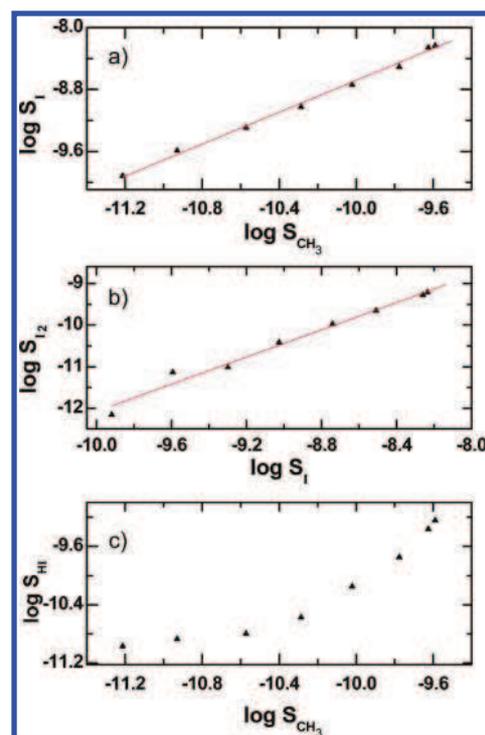


Figure 4. Correlation between various product signals in logarithmic scale: (a) $\log(S_I)/\log(S_{\text{CH}_3})$; (b) $\log(S_{\text{I}_2})/\log(S_I)$; (c) $\log(S_{\text{HI}})/\log(S_{\text{CH}_3})$.

1400 °C, the metallic parts of the electrodes may absorb part of the heating power (with a sudden reddish glow), leaving probably the gas inside the tube at a slightly lower temperature than the one measured by the pyrometer, and indicated in the temperature scale of Figure 3. This effect has no implications on the procedure for the absolute cross section measurements described in the following paragraphs, given the negligible effect of the temperature-dependent expansion function for a temperature variation much smaller than 100 °C, as shown in Figure 3.

Figure 4 displays the logarithm of the product signals relative to the logarithm of the CH₃ or I signal, to study the correlation between the various product formations. Only the eight last significant data points, i.e., above the signal noise (see Figure 3), have been considered in this figure. The observed correlation between products shows a linear behavior for $\log(S_I)/\log(S_{\text{CH}_3})$ (panel a) and for $\log(S_{\text{I}_2})/\log(S_I)$ (panel b) and finally a nonlinear behavior for $\log(S_{\text{HI}})/\log(S_{\text{CH}_3})$ (panel c). The first two panels (Figures 4a and 4b) illustrate the fact that the CH₃, I, and I₂ fragments result from the same primary pyrolysis, reaction 2. It is worth noting in Figure 4b that the I₂ signal follows the growth of the I signal, according to reactions 4 and 5, but at a slightly higher apparition temperature (see Figure 3d and 3e) than the I signal, as expected for a subsequent reactive channel.

On the other hand, the HI fragment shows a different correlation with the CH₃ signal, as shown by the $\log(S_{\text{HI}})/\log(S_{\text{CH}_3})$ panel (Figure 4c), indicating that HI is not a secondary product of pyrolysis 2 only but is most probably formed from another reaction, that is, pyrolysis 3.

The threshold temperature T_0 for pyrolysis 2 is approximately 1100 °C as shown by the onsets of CH₃ and I signals in Figures 3b and 3d, while the threshold temperature T'_0 for pyrolysis 3 is slightly higher, about 1200 °C, as shown by the onset of the HI signal in Figure 3f.

Finally, the I₂ and HI signal contributions remain much smaller than the I signal, while their photoionization cross

sections are comparable as will be seen in paragraph D below. This indicates that reactivity as well as the pyrolysis reaction 3 are not so important in our experiment. But, as will be demonstrated below, these small contributions have to be accounted for in the determination of the absolute cross section.

B. Determination of the Absolute Photoionization Cross Section of CH₃I at 118.2 nm. The knowledge of the absolute photoionization cross section of CH₃I at 118.2 nm is necessary for the determination of the absolute photoionization cross section of CH₃ (see paragraph C below). This value has been easily extrapolated from the mass discrimination factor curve of Figure 2. Indeed, a calibrated mixture of CH₃I and propene has been used within the same procedure as described in eq 1 above. This measurement yields the ratio $(F_{\text{CH}_3\text{I}} \times \sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}})/(F_{\text{P}} \times \sigma_i^{\text{P}})$. By extrapolating the ratio $F_{\text{CH}_3\text{I}}/F_{\text{P}}$ of Figure 2 to the mass of CH₃I ($m = 142$ amu), $F_{\text{CH}_3\text{I}}/F_{\text{P}} = 1.32 \pm 0.17$, we have extracted the following value for the methyl iodide cross section ($\pm 2\sigma$): $\sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}} = (48.2 \pm 7.9)$ Mb at 118.2 nm. It is in very good agreement with the value derived from dipole electron impact techniques⁴⁶ for 10.5 eV equivalent photon energy ($\sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}} = 45.7$ Mb). However, it disagrees with the value measured in a previous work on CH₃I photoionization by Arps et al.⁴⁷ who found a cross section of 17 Mb within a factor 2. The experimental conditions of Arps et al. measurements are most probably questionable since, in their paper, they published cross section values for standard stable gases far from the well-established values: for instance, they found 9 Mb instead of 2 Mb for NO²⁷ and 5 Mb instead of 11.2 Mb for acetone.²³ We believe therefore that our value is the first reliable direct determination of the photoionization cross section of CH₃I at 118.2 nm.

C. Procedure for Measuring the Absolute Photoionization Cross Section of CH₃ at 118.2 nm. The procedure for measuring absolute photoionization cross section of CH₃ in the laboratory has been applied only to the case of the CH₃I precursor.

The mass spectra provide ion signals whose peak area is given by the following relationship

$$S_{A^+} \propto I\sigma_i^A[A]F_A \quad (6)$$

where A is a given compound observed in the mass spectrum; I is the intensity of the ionizing photon beam; σ_i^A is the A absolute photoionization cross section; $[A]$ is the A concentration in the beam (corrected by the expansion parameter); and F_A is the A mass discrimination factor evaluated from the calibration curve of Figure 2.

Let us consider two different pyrolysis temperatures T_1 and T_2 with $T_2 > T_1$. According to reactions 2 and 3, the corresponding variation of the concentrations for the CH₃I precursor (depletion) and CH₃ or HI products (growth) is given by

$$\Delta[\text{CH}_3\text{I}] = \Delta[\text{CH}_3] + \Delta[\text{HI}] \quad (7)$$

where brackets represent molecular concentrations and the variation of these concentrations with temperature are defined by: $\Delta[\text{CH}_3\text{I}] = [\text{CH}_3\text{I}]_{T_1} - [\text{CH}_3\text{I}]_{T_2}$, $\Delta[\text{CH}_3] = [\text{CH}_3]_{T_2} - [\text{CH}_3]_{T_1}$ and $\Delta[\text{HI}] = [\text{HI}]_{T_2} - [\text{HI}]_{T_1}$.

Combining eqs 6 and 7, one finds the corresponding expression for deriving the photoionization cross section of the methyl radical

$$\sigma_i^{\text{CH}_3}(T_1, T_2) = \frac{\frac{\Delta S_{\text{CH}_3^+}}{F_{\text{CH}_3}}}{\frac{\Delta S_{\text{CH}_3^+}}{F_{\text{CH}_3\text{I}} \times \sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}}} - \frac{\Delta S_{\text{HI}^+}}{F_{\text{HI}} \times \sigma_i^{\text{HI}}}} \quad (8)$$

Since we assume no dependence of the cross sections with temperature, as justified in section E below, all the $\{T_1, T_2\}$ couples should be equivalent to determine the cross section $\sigma_i^{\text{CH}_3}$.

Typical signal differences ΔS_{A^+} are shown in panel (c) of Figure 1 for two given temperatures.

Statistical estimation of $\sigma_i^{\text{CH}_3}$ can be obtained from a sample of $\sigma_i^{\text{CH}_3}(T_1, T_2)$ data for different $\{T_1, T_2\}$ temperature pairs. To select relevant pairs with ion signal variation beyond the signal-to-noise ratio, only significantly different T_1 and T_2 couples are taken into account. Some of the observables in eq 8 being uncertain (photoionization cross sections, mass discrimination factors, and the expansion function), this procedure is coupled with a Monte Carlo Uncertainty Propagation method.⁴⁸ Probability density functions are defined and used to generate N_{MC} random draws for each parameter. Combining these sampled values one-to-one through eq 8 provides a sample of N_{MC} values of $\sigma_i^{\text{CH}_3}$ from which statistical estimates are derived. In the present case, N_{MC} is equal to the number of selected $\{T_1, T_2\}$ temperature pairs. The uncertain observables are assumed to have Normal/Gaussian distributions, parametrized by a mean value μ and a standard deviation σ . The following values ($\mu \pm 2\sigma$) have been used:

- photoionization cross section at 118.2 nm: $\sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}} = (48.2 \pm 7.9)$ Mb (see paragraph B above), $\sigma_i^{\text{HI}} = (44 \pm 13)$ Mb (see ref 44);
- mass discrimination factors, $F_{\text{CH}_3}/F_{\text{P}} = 0.48 \pm 0.09$; $F_{\text{HI}}/F_{\text{P}} = 1.31 \pm 0.16$; $F_{\text{CH}_3\text{I}}/F_{\text{P}} = 1.32 \pm 0.17$ (obtained in the present work, see Figure 2).

Uncertainty on the temperature expansion function is already accounted for in the signal values.

The results are plotted as a histogram in the left panel of Figure 5a. Since the cross section values exhibit an asymmetric distribution on this linear scale, the logarithmic values are also plotted in the right panel of Figure 5a to determine a standard deviation for the log cross section. The latter histogram perfectly fits a Gaussian distribution providing a standard uncertainty which is converted in linear space to an asymmetric 95% confidence interval around the most probable value: $\sigma_i^{\text{CH}_3} = 6.7_{-1.8}^{+2.4}$ Mb. This asymmetric error bar is indicated by dashed lines on the histogram of the left panel of Figure 5a. This cross-section value is in good agreement, within the error bars, with the absolute measurements at 10.2, 10.460, 10.466, 10.471, and 11 eV, by Taatjes et al.¹

Note that the effect of neglecting the HI contribution in eq 8 would lead to a smaller value of $\sigma_i^{\text{CH}_3}$ (5.9 Mb), still within the error bar, meaning that the HI contribution accounts for 10% in the evaluation of the absolute cross section $\sigma_i^{\text{CH}_3}$.

Finally, the almost perfect Gaussian shape of the histogram in Figure 5a demonstrates a posteriori that the photoionization cross section $\sigma_i^{\text{CH}_3}$ as well as the other cross sections used in eq 8 do not depend on temperature within the experimental conditions explored in this work. The same conclusion is applied to the case of the iodine atom discussed in the next section and Figure 5b.

D. Absolute Measurement of the Photoionization Cross Section of Atomic Iodine at 118.2 nm. Pyrolysis of the CH₃I precursor produces one I atomic fragment for every CH₃ fragment (eq 2). Note that, unlike in the case of the photolysis

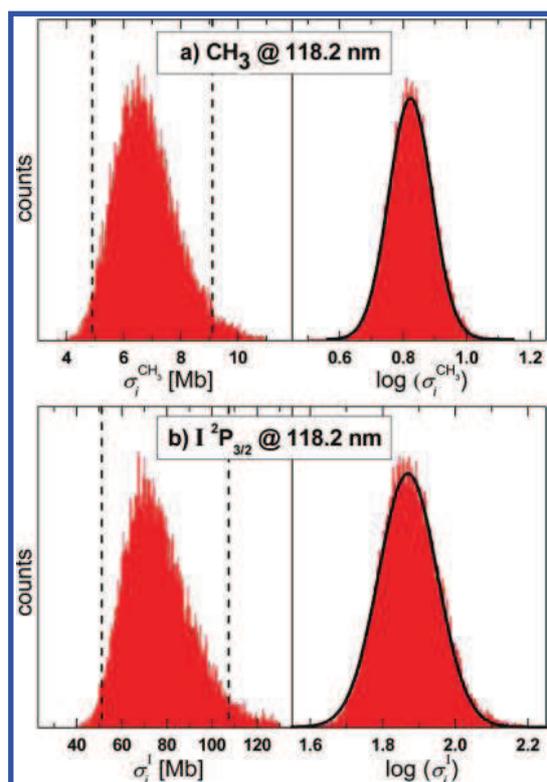


Figure 5. (a) Histogram plots of the linear and logarithmic experimental values measured for CH₃ photoionization cross section at 118.2 nm (red bars) with the best Gaussian fit shown in black line. The full-width at half-maximum (fwhm) of the Gaussian fit gives the (2σ) error bar on the logarithmic value, i.e., 0.136, from which an asymmetric error bar can be extracted for the $\sigma_i^{\text{CH}_3}$ value in Mb (the 95% confidence interval is indicated by dashed lines). (b) Histogram plots of the linear and logarithmic measured values for atomic iodine ($^2\text{P}_{3/2}$) photoionization cross section at 118.2 nm (red bars) with the best Gaussian fit shown with the black line. The fwhm of the Gaussian fit is 0.161.

process used by Taatjes et al.,¹ in our experiment this fragment is only formed in its $^2\text{P}_{3/2}$ ground state as justified in section E below.

A similar procedure as the one described in section C above can be used to determine the iodine absolute photoionization cross section, by adding the I₂ ($\sigma_i^{\text{I}_2} = (55 \pm 16)$ Mb, ref 49) and HI contributions to the overall iodine production rate and by using the following mass discrimination factors: $F_{\text{I}}/F_{\text{P}} = 1.31 \pm 0.16$ and $F_{\text{HI}}/F_{\text{P}} = 1.36 \pm 0.23$ (see previous paragraph for the other values). The cross section for iodine is then given by

$$\sigma_i^{\text{I}} = \frac{\frac{\Delta S_{\text{I}^+}}{F_{\text{I}}}}{\frac{\Delta S_{\text{CH}_3\text{I}^+}}{F_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot \sigma_i^{\text{CH}_3\text{I}}} - \frac{\Delta S_{\text{HI}^+}}{F_{\text{HI}} \cdot \sigma_i^{\text{HI}}} - 2 \frac{\Delta S_{\text{I}_2^+}}{F_{\text{I}_2} \cdot \sigma_i^{\text{I}_2}}} \quad (9)$$

Figure 5b displays the histograms built with the same procedure as for CH₃ in Figure 5a. The right panel displays the logarithmic values well fitted by a Gaussian function and gives rise to the following measured value: $\sigma_i^{(\text{I}^2\text{P}_{3/2})} = 74^{+33}_{-33}$ Mb. The rather large uncertainty can be traced back to the large uncertainty in cross section values taken from the literature^{44,49} and from the extrapolation of the mass discrimination factor (see Figure 2).

E. Absolute Calibration of the Photoionization Yield of CH₃ and I Measured at the Synchrotron Radiation. Figure 6 displays the relative photoionization yield of CH₃ recorded

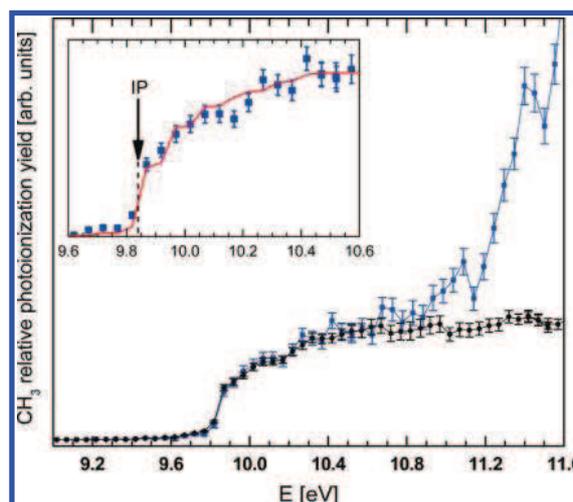


Figure 6. Photoionization yield of CH₃ recorded at the synchrotron radiation as a function of the photon energy, from the pyrolysis of two precursors CH₃I (blue squares) and CH₃NO₂ (black dots). The error bars take into account the counting statistics as well as the VUV photodiode measurement uncertainty. In the inset, the CH₃ experimental data points of the ionization yield from CH₃I precursor are shown together with the corresponding simulation (red line, $T_{\text{vib}} = 2100 \pm 500$ K, $T_{\text{rot}} = 600$ K, see text). The arrow locates the very accurate IP of ref 57.

with synchrotron radiation as a function of the photon energy, obtained from the pyrolysis of two precursors CH₃I and CH₃NO₂. We have corrected the photon energy scale on this figure for the effect of the DC extraction field in our detection system on the molecular potential,⁵⁰ by shifting the energy scale of the entire spectra by 19 meV (as will be justified in the next paragraph).

In the curve corresponding to the CH₃I precursor (blue squares in Figure 6), the sudden increase of the CH₃ signal around 11 eV can be explained by the onset of the dissociative ionization $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}$. Note that the threshold from the literature is set at a higher energy (12.2 eV^{51-54}), indicating that in our experiment the CH₃I precursor is still significantly hot in the interaction zone where the molecular beam crosses the synchrotron radiation. A similar onset for dissociative ionization is also observed for the CH₃NO₂ precursor but at higher energies than the observed range of Figure 6. Indeed, the precursor molecules, still present in the molecular beam, might keep a considerable vibrational internal energy (of the order of 9 kT), producing “hot bands” in the photoexcitation process leading to dissociative ionization.

The CH₃ product most probably bears internal vibrational energy following the dissociation via pyrolysis but to a lesser extent than the precursor molecules in the molecular beam. The CH₃ energy population is distributed over vibrational and rotational excited states and may affect the onset of the ionization curve of Figure 6. We have attempted to model the onset of the photoionization curves for the direct ionization of CH₃ produced by pyrolysis of the two precursors, CH₃NO₂ and CH₃I, applying the Franck–Condon (FC) factors found in the literature⁵⁵ for excitation of the two active modes in CH₃ ionization,⁵⁶ the symmetric stretching mode and the umbrella mode. The model depends on three variables: the adiabatic IP, the vibrational temperature, and the rotational temperature. Since the IP has already been determined very accurately,⁵⁷ its value is frozen at 9.839 eV. The rotational temperature has no detectable effect on the present simulation and is fixed at a mean value of 600 K. Only the vibrational temperature is left to vary.

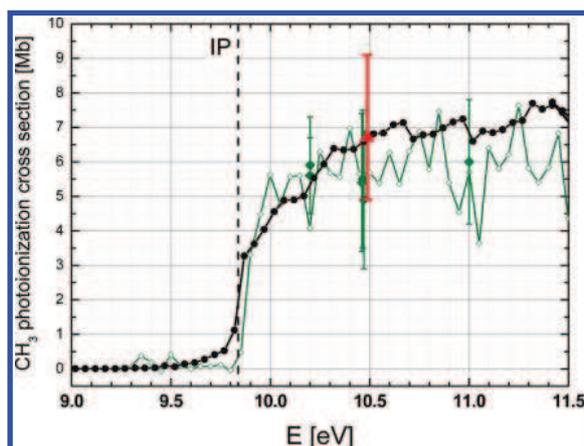


Figure 7. Absolute photoionization cross section of CH_3 measured in this work, from the CH_3NO_2 precursor (black dots, see text). The red triangle with its error bars locates the absolute measurement point used to scale the whole spectrum to an absolute scale. The spectrum obtained by Taatjes et al.¹ is shown for comparison (olive green open diamonds).

The inset of Figure 6 displays in an enlarged scale the simulated onset together with the experimental values in the case of the CH_3I precursor only, for the sake of clarity. For both precursors, there is a satisfactory agreement between the simulated total ion yield and the experiment. The obtained vibrational temperatures for the neutral CH_3 are: (4500 ± 800) K and (2100 ± 500) K for the CH_3NO_2 and CH_3I spectra, respectively. Although these values might seem high, they would only correspond to excitation of one quantum of CH_3 symmetric stretch. Thus, the precursor can easily act as an energy sink and later release this energy into the internal energy of the pyrolysis fragments. It should be noted that the obtained vibrational temperatures depend mainly on the quality of the calculated FC factors from ref 55. Nevertheless, it is worth noting that the vibrational temperature does not affect significantly the ionization yield of CH_3 even at the threshold, as shown by the two curves from both precursors in Figure 6. This was already discussed by Aguirre and Pratt⁵⁸ who found that vibrationally excited CH_3 has an almost internal-energy-independent cross section at 118.2 nm for the range of vibrational excitation considered in this work. This point is essential for validating our cross section measurement at 118.2 nm by using a pyrolysis source for radicals.

Note that the simulation presented in the inset of Figure 6 has been performed by neglecting the autoionization processes. The good agreement with the measured signal validates this assumption in the range 9–11.5 eV. It also justifies the fact that the photon energy scale of the entire photoionization spectra, which only involves direct ionization into rovibrational levels of the cation ground state, can be shifted by the same amount to correct for the static field effect of our detection system. The same correction has been applied to our spectrum of Figure 7.

Figure 7 displays the absolute photoionization cross section of CH_3 produced from pyrolysis of CH_3NO_2 calibrated from the 118.2 nm measurement, together with the results of Taatjes et al.¹ for comparison. The two independent measurements of this photoionization cross section are in very good agreement within all the error bars. However, our spectrum exhibits a better signal-to-noise ratio. Note that a difference appears between the curves at the threshold and is not understood at the present time. This difference cannot be ascribed to a temperature effect due to the internal energy of CH_3 in the case of the pyrolysis source, as said above. On the other hand, the shape of the ionization

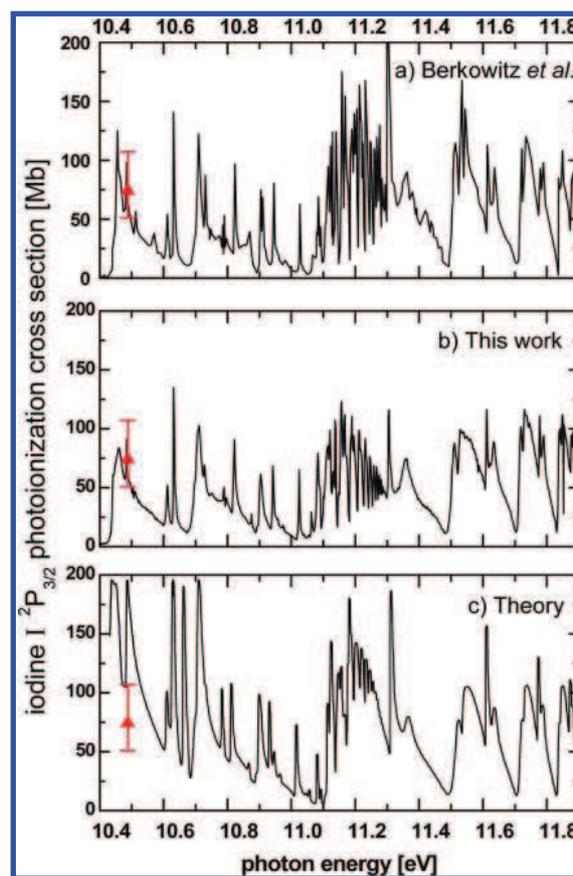


Figure 8. (a) Photoionization cross section of $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ recorded as a function of the photon energy between 10.4 and 11.9 eV by Berkowitz et al.² and plotted with an absolute scale by using our measured cross section at 118.2 nm. (b) Present data recorded at the synchrotron radiation, from the pyrolysis of CH_3I . (c) Theoretical calculations performed by Robicieux and Greene.³ Spectra of (b) and (c) are recalibrated by using the accurately determined absolute photon energy scale of the Berkowitz et al. spectrum of (a).

threshold curve of CH_3 produced by photolysis is not commented on in detail in ref 1. At photon energy higher than 10.5 eV, our cross section curve is on the average about 1 Mb higher than the mean curve of ref 1, but the agreement between ref 1 and our results remains rather satisfactory within all error bars.

Figure 8 displays the absolute photoionization cross section of the iodine atom in its ground state $^2\text{P}_{3/2}$, taken from three studies: Figure 8a displays the ionization spectrum obtained by Berkowitz et al. from an AgI evaporation source, at a resolution of 0.28 Å (that is an average photon energy resolution of 3 meV in the observed region).² This spectrum has been plotted on an absolute cross section scale by using our measured value $\sigma_i^1 = 74$ Mb at 118.2 nm (laser width of about 0.055 nm or 5 meV). Figure 8b displays our ionization spectrum recorded with synchrotron radiation, with a photon energy resolution slightly worse than the Berkowitz et al. spectrum (4 meV) and normalized to an absolute cross section scale by using the same value of σ_i^1 at 118.2 nm as above. Figure 8c reports the iodine cross section calculated by Robicieux and Greene.³ Note that the spectra of panels (b) and (c) have been wavelength-recalibrated to fit the carefully calibrated photon energy scale of Berkowitz et al.² A very good agreement is obtained between the two experimental cross section curves of panel (a) and (b), except for slight discrepancies in amplitude in the region 11.1–11.4 eV. Concerning the overall shape of the spectrum, a fair agreement is also observed between theory and experiment, except for three strong features in the theoretical spectrum

(at 10.44, 10.48, and 10.66 eV) which do not fit properly the experimental data.

IV. Conclusion

The present results show that the combination of synchrotron-based and VUV laser-based experiments using the same radical pyrolysis source provides complementary information critical to the measurement of absolute cross sections. We have measured the cross section of CH₃ between its ionization threshold (at 9.839 eV)⁵⁷ and 11.5 eV. The very low effect of vibrational temperature of the CH₃ radical on the cross section curves validates the assumption of a temperature-independent cross section in the range of temperatures used in this work (800–1400 °C). In particular, it validates the procedure for measuring the absolute cross section of CH₃ at 118.2 nm, as was shown by the narrow histograms built from many pyrolysis temperature measurements. During this measurement, calibration of the apparatus function allowed measurement for the first time of the absolute photoionization cross section of CH₃I at 118.2 nm, in good agreement with the value extracted from dipole electron impact measurements.

The atomic iodine I ²P_{3/2} photoionization cross section has been calibrated on an absolute scale for the first time, both on the very high quality ionization curve of Berkowitz et al.² and on our measurement.

Special care was taken in this work about the evaluation of the various sources of uncertainties which are generally attached to this kind of absolute measurements. They will improve the confidence given for the implementation of such data in planetary models.

This work presents the first step toward an accurate laboratory study of the photolysis of methane at 121.6 nm related to Titan's atmosphere photochemistry. More generally, accurate measurements of photoionization cross section of such small hydrocarbon radicals are strongly needed for the modeling of the photochemistry of planetary and cometary atmospheres. Similar measurement by using pertinent precursors in our pyrolysis source and the same calibrated experimental setup will be performed in further studies of hydrocarbon and cyano-hydrocarbon radicals.

Acknowledgment. We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities, and we would like to thank the staff of DESIRS beamline for its efficient assistance. We are greatly indebted to Prof. Berkowitz for lending us the original records of the iodine photoionization curves for comparison with our measurements. Financial support from the "Pôle Planétologie" of the PRES UniverSud is acknowledged (contract 2008-53). L.V.M. and B.C.M. are grateful to the CAPES-COFECUB programme for a CAPES fellowship (contract # 525/06).

References and Notes

- (1) Taatjes, C. A.; Osborn, D. L.; Selby, T. M.; Meloni, G.; Fan, H.; Pratt, S. T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9336.
- (2) Berkowitz, J.; Baston, C. H.; Goodman, G. L. *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 149.
- (3) Robicheaux, F.; Greene, C. H. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, 3821.
- (4) Flasar, F. M.; Achterberg, R. K.; Conrath, B. J.; Gierasch, P. J.; Kunde, V. G.; Nixon, C. A.; Bjoraker, G. L.; Jennings, D. E.; Romani, P. N.; Simon-Miller, A. A.; Bezaud, B.; Coustenis, A.; Irwin, P. G. J.; Teanby, N. A.; Brasunas, J.; Pearl, J. C.; Segura, M. E.; Carlson, R. C.; Mamoutkine, A.; Schinder, P. J.; Barucci, A.; Courtin, R.; Fouchet, T.; Gautier, D.; Lellouch, E.; Marten, A.; Prange, R.; Vinatier, S.; Strobel, D. F.; Calcutt, S. B.; Read, P. L.; Taylor, F. W.; Bowles, N.; Samuelson, R. E.; Orton, G. S.; Spilker, L. J.; Owen, T. C.; Spencer, J. R.; Showalter, M. R.;

Ferrari, C.; Abbas, M. M.; Raulin, F.; Edgington, S.; Ade, P.; Wishnow, E. H. *Science* **2005**, *308*, 975.

- (5) Hébrard, E.; Dobrijevic, M.; Carrasco, N.; Pernot, P.; Bergeat, A.; Hickson, K.; Canosa, A.; Le Picard, S.; Sims, I. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, in press.
- (6) Romanzin, C.; Gazeau, M.-C.; Bénilan, Y.; Hébrard, E.; Jolly, A.; Raulin, F.; Boyé-Péronne, S.; Douin, S.; Gauyacq, D. *Adv. Space Res.* **2005**, *36*, 258.
- (7) Person, J. C.; Nicole, P. P. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2553.
- (8) Person, J. C.; Nicole, P. P. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5421.
- (9) Person, J. C.; Nicole, P. P. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1767.
- (10) Person, J. C.; Nicole, P. P. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3390.
- (11) Rennie, E. E.; Johnson, C. A. F.; Parker, J. E.; Holland, D. M. P.; Shaw, D. A.; Hayes, M. A. *Chem. Phys.* **1998**, *229*, 107.
- (12) Robinson, J. C.; Sveum, N. E.; Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5311.
- (13) Sveum, N. E.; Goncher, S. J.; Neumark, D. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 592.
- (14) FitzPatrick, B. L.; Maienschein-Cline, M.; Butler, L. J.; Lee, S.-H.; Lin, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12417.
- (15) Kohn, D. W.; Clauberg, H.; Chen, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 4003.
- (16) Chupka, W. A.; Lifshitz, C. J. *Chem. Phys.* **1967**, *48*, 1109.
- (17) Schussler, T.; Deyler, H. J.; Dummmler, S.; Fischer, I.; Alcaraz, C.; Elhanine, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9077.
- (18) Schussler, T.; Roth, W.; Gerber, T.; Alcaraz, C.; Fischer, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 819.
- (19) Flesch, R.; Schürmann, M. C.; Plenge, J.; Hunnekühl, M.; Meiss, H.; Bischof, M.; Rühl, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5423.
- (20) Flesch, R.; Plenge, J.; Kühl, S.; Klusmann, M.; Rühl, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9663.
- (21) Willitsch, S.; Dyke, J. M.; Merkt, F. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1152.
- (22) Hébrard, E.; Dobrijevic, M.; Bénilan, Y.; Raulin, F. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2006**, *7*, 211.
- (23) Cool, T. A.; Wang, J.; Nakajima, K.; Taatjes, C. A.; McIlroy, A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *247*, 18.
- (24) Wang, J.; Yang, B.; Cool, T. A.; Hansen, N.; Kasper, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *269*, 210.
- (25) Carrasco, N.; Dutuit, O.; Thissen, R.; Banaszkiwicz, M.; Pernot, P. *Planetary Space Sci.* **2007**, *55*, 141.
- (26) Dobrijevic, M.; Hébrard, E.; Plessis, S.; Carrasco, N.; Pernot, P.; Bruno-Claeys, M. *Adv. Space Res.* **2009**, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.asr.2009.06.005>.
- (27) Watanabe, K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1564.
- (28) Xia, T. J.; Chien, T. S.; Wu, C. Y. R.; Judge, D. L. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1991**, *45*, 77.
- (29) Watanabe, K.; Matsugana, F. M.; Sakai, H. *Appl. Opt.* **1967**, *6*, 391.
- (30) Watanabe, K.; Matsugana, F. M.; Sakai, H. *Appl. Opt.* **1967**, *6*, 1220.
- (31) Gregory, P. C. *Bayesian logical data analysis for the physical sciences*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2005.
- (32) Sivia, D. S. *Data Anal.: A Bayesian Tutorial*, 1996.
- (33) Zhang, T.; Wang, J.; Yuan, T.; Hong, X.; Zhang, L.; Qi, F. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10487.
- (34) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979.
- (35) Nahon, L.; Alcaraz, C.; Marlats, J. L.; Lagarde, B.; Polack, F.; Thissen, R.; Lepere, D.; Ito, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 1320.
- (36) Marcouille, O.; Brunelle, P.; Chubar, O.; Marteau, F.; Massal, M.; Nahon, L.; Tavakoli, K.; Veteran, J.; Filhol, J. M. In *Synchrotron Radiation Instrumentation, Pts 1 and 2-AIP Conference Proceedings*; Choi, J. Y., Rah, S. Eds.; American Institute of Physics: New York, 2007; Vol. 879; pp 311.
- (37) Mercier, B.; Compin, M.; Prevost, C.; Bellec, G.; Thissen, R.; Dutuit, O.; Nahon, L. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2000**, *18*, 2533.
- (38) Richard-Viard, M.; Delboulbe, A.; Vervloet, M. *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 159.
- (39) Garcia, G. A.; Nahon, L.; Harding, C. J.; Mikajlo, E. A.; Powis, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 053302.
- (40) Garcia, G. A.; Soldi-Lose, H.; Nahon, L. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 023102.
- (41) Baer, T.; Guyon, P.-M. *High Resolution Laser Photoionisation and Photoelectron Studies*; Wiley: New York, 1995.
- (42) Baer, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 443.
- (43) Cunha de Miranda, B. K.; Alcaraz, C.; Elhanine, M.; Noller, B.; Hemberger, P.; Fischer, I.; Garcia, G.; Soldi-Lose, H.; Gans, B.; Vieira Mendes, L. A.; Boyé-Péronne, S.; Douin, S.; Zabka, J.; Botschwina, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, submitted.
- (44) Carlson, R. C.; Gerard, P.; Krause, M. O.; Von Wald, G.; Taylor, J. W.; Grimm, F. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4755.

- (45) Wang, J.-H.; Liu, K.; Min, Z.; Su, H.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4146.
- (46) Olney, T. N.; Cooper, G.; Brion, C. E. *Chem. Phys.* **1998**, *322*, 211.
- (47) Arps, J. H.; Chen, C. H.; Mccann, M. P.; Datskou, I. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 1211.
- (48) BIPM; IEC; IFCC; ISO; IUPAC; IUPAP & OIML. "Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the GUM: propagation of distributions using a Monte Carlo method"; ISO/IEC Guide 98-3/Suppl.1:2008, 2008.
- (49) Myer, J. A.; Samson, J. A. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 716.
- (50) Merkt, F.; Osterwalder, A.; Seiler, R.; Signorell, R.; Palm, H.; Schmutz, H.; Gunzinger, R. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31*, 1705.
- (51) Nicholson, A. J. C. Determination of bond dissociation energies from photoionization efficiency curves. In *Recent Developments in Mass Spectrometry*; Hayakawa, K. O. a. T., Ed.; Univ. Park Press: Baltimore, MD, 1970; p 745.
- (52) Tsai, B. P.; Baer, T.; Werner, A. S.; Lin, S. F. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 570.
- (53) Mintz, D. M.; Baer, T. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2407.
- (54) Traeger, J. C.; McLoughlin, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3647.
- (55) Botschwina, P.; Flesch, J.; Meyer, W. *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 321.
- (56) Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 832.
- (57) Schulenburg, A. M.; Alcaraz, C.; Grassi, G.; Merkt, F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104310.
- (58) Aguirre, F.; Pratt, S. T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234303.

JP909414D

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[†]

Bárbara K. Cunha de Miranda,^{‡,§} Christian Alcaraz,^{*,‡} Mohamed Elhanine,[‡] Bastian Noller,^{||} Patrick Hemberger,^{||} Ingo Fischer,^{||} Gustavo A. Garcia,[⊥] Héloïse Soldi-Lose,[⊥] Bérenger Gans,[#] Luiz A. Vieira Mendes,^{§,#} Séverine Boyé-Péronne,[#] Stéphane Douin,[#] Jan Zabka,[∇] and Peter Botschwina[○]

Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS et Université Paris-Sud 11, Bât. 350, Centre Universitaire Paris-Sud, F-91405 Orsay, France, Laboratório de Espectroscopia e Laser, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340 Niterói, RJ, Brazil, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St. Aubin, B.P. 48, F-91192 Gif sur Yvette Cedex, France, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS FRE 3363, Université Paris-Sud 11, Bât. 210, F-91405 Orsay Cedex, France, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Dolejskova 3, CZ 18223 Praha 8 Kobylisy, Czech Republic, and Institute of Physical Chemistry, Georg-August-University, Tammannstrasse 6, D-37077 Göttingen, Germany

Received: September 30, 2009; Revised Manuscript Received: January 30, 2010

Threshold photoelectron spectra (TPES) of the isotopomers of the methyl radical (CH₃, CH₂D, CHD₂, and CD₃) have been recorded in the 9.5–10.5 eV VUV photon energy range using third generation synchrotron radiation to investigate the vibrational spectroscopy of the corresponding cations at a 7–11 meV resolution. A threshold photoelectron–photoion coincidence (TPEPICO) spectrometer based on velocity map imaging and Wiley–McLaren time-of-flight has been used to simultaneously record the TPES of several radical species produced in a Ar-seeded beam by dc flash-pyrolysis of nitromethane (CH₃D_yNO₂, x + y = 3). Vibrational bands belonging to the symmetric stretching and out-of-plane bending modes have been observed and P, Q, and R branches have been identified in the analysis of the rotational profiles. Vibrational configuration interaction (VCI), in conjunction with near-equilibrium potential energy surfaces calculated by the explicitly correlated coupled cluster method CCSD(T*)-F12a, is used to calculate vibrational frequencies for the four radical isotopomers and the corresponding cations. Agreement with data from high-resolution IR spectroscopy is very good and a large number of predictions is made. In particular, the calculated wavenumbers for the out-of-plane bending vibrations, $\nu_2(\text{CH}_3^+) = 1404 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{CH}_2\text{D}^+) = 1308 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{CHD}_2^+) = 1205 \text{ cm}^{-1}$, and $\nu_2(\text{CD}_3^+) = 1090 \text{ cm}^{-1}$, should be accurate to ca. 2 cm⁻¹. Additionally, computed Franck–Condon factors are used to estimate the importance of autoionization relative to direct ionization. The chosen models globally account for the observed transitions, but in contrast to PES spectroscopy, evidence for rotational and vibrational autoionization is found. It is shown that state-selected methyl cations can be produced by TPEPICO spectroscopy for ion–molecule reaction studies, which are very important for the understanding of the planetary ionosphere chemistry.

Introduction

The third generation synchrotron sources and undulator-based beamlines offer the experimentalists intense, easily tunable sources of radiation with high resolving power. In the vacuum ultraviolet (VUV) energy range, this is especially useful to investigate the valence photoionization of molecules, in particular of short-lived species like radicals, which are difficult to produce cleanly and to produce in large quantities. When

mass spectrometry and photoelectron spectroscopy can be used in combination over a large range of photoionization energies, it allows us to record the photoionization spectra of several species simultaneously without interference from side products. This is very useful for radicals, because it permits the characterization of the byproduct eventually formed in the source.

We have taken advantage of the technological progress to investigate the photoionization of small hydrocarbon radicals C_xH_y. In this manuscript, we present a threshold photoionization study of the methyl radical (CH₃) and its deuterated isotopomers (CH₂D, CHD₂, and CD₃) in the 9.5–10.5 eV photon energy range to investigate the vibrational spectroscopy of their corresponding cations with a 7–11 meV energy resolution.

Most earlier photoionization studies of the methyl radical concern the energy range around its first ionization threshold. The use of high resolution pulsed-field ionization (PFI) techniques^{1–3} or total ion yield measurements⁴ allowed a

[†] Part of the special section “30th Free Radical Symposium”.

* Corresponding author: E-mail: christian.alcaraz@u-psud.fr. Tel: 33-1-69.15.75.67.

[‡] Laboratoire de Chimie Physique, CNRS et Université Paris-Sud 11. E-mail for B.K.C.M.: barbara.miranda@u-psud.fr.

[§] Universidade Federal Fluminense.

^{||} University of Würzburg.

[⊥] Synchrotron SOLEIL.

[#] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud 11.

[∇] J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry.

[○] Georg-August-University.

rotational analysis of the methyl cation and the precise determination of its first ionization potential (IP). A few studies explored a larger CH_3^+ internal energy range^{5–9} either using photoion yield spectroscopy^{5,10–12} or using photoelectron spectroscopy (PES) at fixed photon energy (He and Ne lamp)^{6–8} or with multiphoton excitation.⁹ These studies led to the discovery of two electronically excited states⁸ as well as vibrational progressions in the umbrella bending mode ν_2 for the electronic ground state^{6–9} and permitted the determination of the fragmentation threshold $\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$.⁵ To our knowledge, a threshold photoelectron spectrum (TPES) of the methyl radical covering several vibrational bands has never been reported.

Though the methyl cation is a well-studied system, several fundamental vibrational frequencies of CH_3^+ and its deuterated isotopomers have not been experimentally determined yet. While values with precision better than 10^{-3} cm^{-1} have been reported from high-resolution IR experiments for the CH stretching vibrations (ν_1 for CH_2D^+ (symm str) and CHD_2^+ ¹³) and for the asymmetric CH stretching mode (ν_3 for CH_3^+ ^{14–16} and ν_5 for CH_2D^+ ¹³), only low resolution data have been reported for the bending modes.^{6–8,17} Koenig et al. and Dyke et al. derived ν_2 and $2\nu_2$ term values of the “umbrella” out-of-plane bending mode for CH_3^+ ^{6–8} and CD_3^+ ⁸ with a resolution of 15–20 meV.⁸ Finally, ν_2 and ν_4 fundamental frequencies for the symmetric and asymmetric bending mode of CH_3^+ have been given by Liu et al. in a report on the $\text{CH}_3^+-\text{Cl}^-$ ion pair imaging spectroscopy (IPIS) of methyl chloride.^{17,18} Despite the overlap of ν_2 and ν_4 fundamental bands, and the consideration of the *B* rotational constant and not of the *C* rotational constant, a surprisingly low uncertainty of 7 cm^{-1} was claimed.

In PES spectroscopy well above the ionization energy of the molecule, direct ionization usually dominates, and hence, Franck–Condon (FC) factors, i.e., squared overlap integrals between neutral and ionic vibrational wave functions, govern the transitions to vibrational levels of the cation. Whereas in TPES spectroscopy,¹⁹ resonant autoionization can also occur and enhance some transitions toward vibrational levels of the cation for which the FC factors are not necessarily favorable. Thus, recording TPES spectra is one way to characterize the autoionization processes. Only rotational autoionization has been discussed in the literature for the methyl radical.^{1,3,20}

To produce state-selected cations, one can make use of the resonant autoionization processes to extend the number of vibrational states in which the cations are formed. This is why the threshold photoelectron–photoion coincidences (TPEPICO) technique^{21–23} is often preferred for this purpose. The investigation of the vibrationally excited methyl cation and its deuterated isotopomers reported in this manuscript constitutes the first step toward studying the reactivity of their state-selected cations. The methyl cation CH_3^+ is indeed one of the most important ions for the chemistry of planetary ionospheres, in particular for Titan,^{24–28} the largest satellite of Saturn, and is also relevant for the chemistry of cold plasmas containing methane. While the reactivity of CH_3^+ in its ground state has already been extensively studied,²⁵ nothing is known so far on the reactivity of electronically and/or vibrationally excited CH_3^+ . The major challenge concerns the production of state-selected methyl cations. TPEPICO or PFI-MATI^{29–31} techniques have been very rarely used for transient species such as radicals to produce state-selected cations. The latter was successfully applied for CD_3 radicals to study the spectroscopy of rotationally excited CD_3^+ ions in a $2+1'$ REMPI excitation scheme.² A PES study of the CH_3 and CD_3 radicals suggested that the $2+1$ REMPI scheme

via their $3p_z$ state could also be used to produce vibrationally selected methyl cations.

Several previous theoretical investigations are of relevance for the present paper. The vibrational structure of the first bands of the photoelectron spectra for CH_3 and CD_3 was calculated within the Franck–Condon approximation by Botschwina et al.³² In that work, the coupled electron pair approximation (CEPA) was used to obtain two-dimensional (2D) potential energy surfaces for the methyl radical and its cation and vibrational term energies and wave functions were calculated variationally by diagonalizing a two-dimensional vibrational Hamiltonian in a basis set of harmonic oscillator product functions. Simulations of the photoelectron spectra of CH_3 and CD_3 yielded quantitative agreement with the experiments of Dyke et al.⁸ for a vibrational temperature of 500 K. In later work by Botschwina,³³ a scaling procedure was applied to harmonic CEPA-1 frequencies to produce a close coincidence for the bending fundamentals of CH_3^+ , namely $\nu_2 = 1398$ and $\nu_4 = 1399 \text{ cm}^{-1}$. In 1991, Kraemer and Spirko³⁴ made use of the nonrigid inverter Hamiltonian to calculate rovibrational energy levels for CH_3^+ and CD_3^+ . The underlying analytical potential energy functions (PEFs) were based on 50 energies as obtained at the multireference configuration interaction (MR-CI) level of theory. The uncorrected ab initio data for ν_2 and ν_4 were 1432.5 and 1399.3 cm^{-1} , respectively, while empirical corrections to a few terms of the PEFs led to $\nu_2 = 1391.2$ and $\nu_4 = 1399.0 \text{ cm}^{-1}$.

The first full-dimensional variational calculations of vibrational energy levels for CH_3^+ and CD_3^+ were published by Yu and Sears.³⁵ A total of 227 energy points were calculated by the coupled cluster method CCSD(T) in conjunction with the correlation-consistent Dunning-type basis sets cc-pVTZ and cc-pVQZ. In addition, an approach due to Halkier et al.³⁶ was employed, which Yu and Sears called the “extrapolated full coupled cluster/complete basis set (FCC/CBS) theory”. A quartic polynomial in symmetry-adapted internal coordinates, involving the Simons–Parr–Finlan coordinate for the stretching vibrations, was used to fit the ab initio data. With the aim to improve the quality of the calculated vibrational energy levels, Yu and Sears introduced a coordinate scaling procedure with two scaling parameters, termed β_R and β_α , to modify the stretching and bending coordinates. While the parameter β_R is reasonably close to unity, β_α was chosen to be as low as 0.964 45. The necessity of such a sizable modification to the FCC/CBS potential appears to be rather peculiar since, at least not far away from the equilibrium nuclear configuration, CH_3^+ is a well behaved closed-shell molecule for which single reference coupled cluster theory close to the basis set limit should work very well. As we will see later, already connected triple substitutions play a minor role and should be accurately described by CCSD(T). We therefore consider the chosen scaling procedure to be unnecessary.

Quite recently, results of vibrational configuration interaction (VCI) calculations for CH_3^+ were published by Keceli et al.,³⁷ who also used extrapolated coupled cluster data to generate two different near-equilibrium potential energy surfaces. They used only a reduced version of the Watson Hamiltonian for nonlinear molecules by neglecting the “Coriolis term” and the so-called Watson term. Neglect of the former may well be critical for a molecule which, owing to the close coincidence of ν_2 and ν_4 , undergoes strong Coriolis interaction, as first pointed out by Kraemer and Spirko.³⁴ For the wavenumber of the umbrella bending vibration of CH_3^+ Keceli et al. obtained $\nu_2 = 1383 \text{ cm}^{-1}$, only slightly above the value of Yu and Sears.

In the experimental part of the present paper devoted to the TPES study of the methyl radical and its deuterated isotopomers, our motivation is 4-fold: (i) to improve the resolution compared to previous PES studies, (ii) to determine the yet unknown methyl cation vibrational term values for some of the deuterated isotopomers, (iii) to characterize the possible deviations from direct ionization, and (iv) to show if TPEPICO can be used to prepare state-selected methyl cations and if autoionization enhances the production of some vibrational states of these cations. The theoretical part has two main goals: (i) to attempt to calculate the fundamental vibrational frequencies of CH_3^+ and its three different deuterated species with an accuracy of ca. 2 cm^{-1} (VCI calculations in conjunction with potential energy surfaces from explicitly correlated coupled cluster theory are used for this purpose), and (ii) to calculate FC factors for the most important vibrational transitions occurring in the accompanying experiments within the 2D approximation used earlier,³² however, with significant improvements in the vibrational wave functions by the use of better PEFs and by introducing corrections that account for the neglect of the anharmonic interaction with the asymmetric vibrational modes of e' symmetry.

Experimental Methods

The experimental setup, called SAPHIRS,³⁸ has been developed for synchrotron radiation photoionization studies of species produced in a molecular beam. It has already been used for photoionization of radical species produced by flash-pyrolysis at the former French synchrotron facility, LURE,^{39–41} and at the new third generation facility, SOLEIL.⁴² The experimental methods used have been already described,^{38–41} however, several important improvements of the setup, the methods, and the beamline have been made between the two periods and they are discussed here.

Experiments were done on the high flux–high resolution vacuum ultraviolet (VUV) beamline DESIRS^{43–47} at the SOLEIL synchrotron facility. The photoionization of the methyl (CH_3) radical reported in this study concerns a region close to its IP requiring VUV photons between 8 and 11 eV. As radicals are rare species, high flux of photons is desirable. DESIRS is an undulator-based^{45,46} beamline delivering high flux of photons in the 5–40 eV energy range. With its 6.65 m normal incidence monochromator,⁴⁶ the beamline also permits high-energy resolution. In this work, to maximize the flux, a 200 grooves/mm grating was chosen with the slits set to $100\ \mu\text{m}$ to obtain a typical resolution of around 5 meV. A gas filter⁴⁴ filled with Ar removes all photons with energy above 15.75 eV, allowing us to work in the 8–15 eV energy range with radiation of high spectral purity. Calibration of the absolute photon energy has been carried out by introducing a rare gas (Xe, Kr, or Ar) into the gas filter and measuring some of their known VUV absorption lines tabulated in the NIST Atomic Spectra Database.⁴⁸ With its low dispersion, the pointing precision of the 200 grooves/mm grating for a large motion is limited to ± 4 meV. However, the relative precision on photon energies of scan points is about ± 1 meV, after correction by the calibration function. The photon flux is recorded by a calibrated VUV photodiode and is used to normalize all the spectra.

Beams of radicals have been produced by the flash-pyrolysis method⁴⁹ installed in the molecular beam chamber. A well-chosen precursor seeded in argon is expanded in a heated SiC tube where its molecular bonds are selectively broken. For an optimized overlap with the quasi-continuous synchrotron radiation, the source is operated in dc conditions where the precursor

and argon at a stagnation pressure of 1–1.5 bar are expanded through a 50–100 μm diameter nozzle into the SiC tube.^{39–42} Nitromethane, CH_3NO_2 , has been found to be a convenient precursor in the energy range employed.

The photoionization of radical species occurs in the second chamber of the SAPHIRS setup, at the intersection of the skimmed molecular beam and the VUV photon beam. Photoelectron–photoion coincidences (PEPICO) are recorded in a newly updated spectrometer, DELICIOUS II,^{50,51} which combines a velocity map imaging (VMI) apparatus and a Wiley–McLaren time-of-flight analyzer. It is operated in a dc mode with constant voltages and is adapted to measurements with quasi-continuous synchrotron radiation and a dc molecular beam. In a first step, the VMI device is set for ion detection to adjust the X–Y molecular beam positions. Then, the VMI device is set for photoelectron detection and the Wiley–McLaren time-of-flight (TOF) analyzer is adjusted to record ion mass spectra.

The VMI spectrometer is capable of discriminating the fast electrons by merely lowering the extraction potentials.⁵⁰ In the present work, extraction fields of 9.5 and 19.1 V/cm were used to detect threshold photoelectrons with 6 and 9 meV resolution for their kinetic energy, and 7–11 meV for the total resolution taking into account the photon energy bandwidth.

All coincidence events between a photoelectron and an ion are recorded, enabling to simultaneously derive a TPEPICO spectrum for each neutral species present in the beam, which is then corrected for the photon flux and the false coincidences.

Computational Details and Results of Calculation

Explicitly correlated coupled cluster theory at the CCSD(T*)-F12a level^{52,53} was employed in the electronic structure calculations for $\text{CH}_3(\tilde{X}^2\text{A}_2'')$ and $\text{CH}_3^+(\tilde{X}^1\text{A}_1')$. For the radical, the spin-unrestricted version based on a restricted Hartree–Fock determinant (RHF-UCCSD) was used. Approximation 3C(FIX) was employed in the preceding density-fitting MP2-F12 calculations. Contributions of the connected triple substitutions were scaled as described in refs 52 and 53, this approach is termed (T*). The cc-pVnZ-F12 basis sets⁵⁴ were used as the orbital basis sets, while the optimized auxiliary basis sets termed VnZ-F12/OptRI were taken from the recent paper by Yousaf and Peterson.⁵⁵ JKFIT and MP2FIT basis sets were chosen as recommended in that work. The geminal exponents β were taken as 0.9, 1.0, and 1.1 for $n = \text{D}, \text{T},$ and Q , respectively.⁵⁵ The thresholds employed in the construction of the complementary auxiliary basis set (CABS) were set to 10^{-9} as described in ref 53; thereby no functions were deleted. The Hartree–Fock reference energies were improved by addition of the CABS singles correction.⁵³ Throughout, valence electrons were correlated in the CCSD(T*)-F12a calculations that were carried out with the MOLPRO suite of programs.⁵⁶

Calculated CH equilibrium bond lengths (r_e) and harmonic vibrational wavenumbers (ω_i) for CH_3 and CH_3^+ are listed in Table 1. Owing to the neglect of core–valence correlation, the r_e values obtained with the largest basis set ($n = \text{Q}$) are too long by ca. $0.001\ \text{\AA}$. The table clearly shows the rapid convergence of the ω_i values with the cardinal number n of the chosen orbital basis sets. With the mere exception of ω_2 of CH_3 , which is associated with the shallow umbrella-bending potential, the differences between harmonic wavenumbers obtained at levels $n = \text{D}$ and $n = \text{Q}$ are in the range of only $1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$. Scaling of the connected triple substitutions plays only a very minor role for both CH_3 and CH_3^+ . We have also made use of the FCC/CBS approach employed by Yu and Sears³⁵ to calculate the harmonic vibrational wavenumbers of CH_3^+ . The results

TABLE 1: Calculated Equilibrium Bond Lengths (in Å) and Harmonic Vibrational Wavenumbers (in cm⁻¹) for CH₃ and CH₃⁺^a

| | CH ₃ | | | CH ₃ ⁺ | | |
|-----------------------|-----------------|---------|---------|------------------------------|---------|---------|
| | n = D | n = T | n = Q | n = D | n = T | n = Q |
| <i>r</i> _e | 1.07789 | 1.07767 | 1.07740 | 1.08913 | 1.08905 | 1.08875 |
| <i>ω</i> ₁ | 3120 | 3120 | 3122 | 3043 | 3043 | 3045 |
| <i>ω</i> ₂ | 507 | 514 | 516 | 1422 | 1423 | 1424 |
| <i>ω</i> ₃ | 3303 | 3304 | 3306 | 3244 | 3244 | 3246 |
| <i>ω</i> ₄ | 1422 | 1421 | 1421 | 1430 | 1431 | 1431 |

^a CCSD(T*)-F12a/cc-pVnZ-F12.

(in cm⁻¹) are *ω*₁ = 3045, *ω*₂ = 1421, *ω*₃ = 3246, and *ω*₄ = 1429. They agree with the present values at n = Q within 3 cm⁻¹. This may be taken as an indication that the FCC/CBS approach used by Yu and Sears needs no further corrections for the CH₃⁺ ion.

Anharmonic vibrational wavenumbers were calculated by means of vibrational configuration interaction (VCI) based on automatically generated potential energy surfaces,^{57–60} as included in the MOLPRO package of programs.⁵⁶ The influence of four-mode terms was investigated for low-lying vibrational states of CH₃⁺ at orbital basis set level n = D and was found to be negligible. Therefore, in all calculations to be discussed below, the many-mode expansion of the potential energy surface was truncated after the three-mode contributions. All contributions were computed at the same level of theory. The number of grid points in each dimension was chosen to be 16 or 20; these were determined by an automated iterative interpolation algorithm.⁵⁷ Vibrational term energies and wave functions were calculated by vibrational self-consistent field (VSCF) and subsequent VCI. These calculations follow closely the recent work by Rauhut et al. which reported on the accurate calculation of vibrational frequencies using explicitly correlated coupled-cluster theory.⁶¹ Nine test molecules were studied in that paper and the mean absolute deviation of calculated CCSD(T)-F12a wavenumbers from experimental data was only 4 cm⁻¹. In the applications of the present paper, the VSCF and VCI codes of MOLPRO make use of Watson's rovibrational Hamiltonian for nonlinear molecules.⁶² Both the Coriolis coupling term and the so-called Watson term were approximately included in the calculations as described in ref 60. While the Watson term plays no role for the wavenumbers of the fundamentals of the species considered in this work, inclusion of the Coriolis term is mandatory to arrive at accurate results. Throughout the present work, the VCI calculations included configurations from single up to quadruple excitations in a state-selective way.⁵⁹

Calculated wavenumbers of the four fundamental vibrations of CH₃, CH₃⁺, and their perdeuterated isotopomers are listed in Table 2, with accurate experimental gas-phase values given in the footnotes. For CH₃⁺, only *ν*₃ is precisely known from high-resolution IR spectroscopy.¹⁵ The various experimental

values published for the umbrella bending vibration *ν*₂ are all not very accurate and have therefore not been included. Agreement between theory and experiment is very good for those four vibrations for which high-resolution experimental data are available, the largest difference at level n = Q amounting to 5 cm⁻¹ for *ν*₂(CH₃). The error in *ν*₁(CH₃) is 3 cm⁻¹ and, in accordance with the D/H mass ratio, a still smaller error of 2 cm⁻¹ is expected for *ν*₁(CD₃), for which we recommend 2157 cm⁻¹. The tentative experimental value of 2136 cm⁻¹⁶⁹ thus appears to be considerably too low. The present CCSD(T*)-F12a calculations at n = Q reproduce the experimental value for *ν*₃(CH₃⁺) within 1 cm⁻¹. For the umbrella bending vibration of CH₃⁺ we predict *ν*₂ = 1404 cm⁻¹ and the corresponding prediction for CD₃⁺ is 1090 cm⁻¹. The influence of connected triple substitutions is very small for *ν*₂ and *ν*₄ of both species. At n = T, they lower the CCSD-F12a wavenumbers for CH₃⁺ by only 7–8 cm⁻¹. VCI calculations for isoelectronic ¹¹BH₃ at n = T yield *ν*₂ = 1145.8 cm⁻¹ and *ν*₄ = 1194.5 cm⁻¹, to be compared with precise spectroscopic values of 1147.5 and 1196.7 cm⁻¹.⁷⁰ We are thus confident that our predictions for *ν*₂ and *ν*₄ of CH₃⁺ and CD₃⁺ are accurate to ca. 2 cm⁻¹. Owing to unnecessary coordinate scaling, the *ν*₂ values published for CH₃⁺ and CD₃⁺ by Yu and Sears³⁵ are considerably too low. Compared to the present values at n = Q, they are underestimated by 26 and 20 cm⁻¹, respectively. Also, the order of *ν*₂ and *ν*₄ for CH₃⁺ differs from that of the present calculations. According to our work, the anharmonic contribution to the umbrella bending vibration is substantially smaller than that for the asymmetric bending vibration. This is not too surprising since the umbrella bending potential is steep and almost parabolic. We find *ν*₂ > *ν*₄, while the opposite holds within the harmonic approximation.

The inclusion of the Coriolis term is very important to arrive at accurate values for most of the vibrational frequencies of CH₃⁺. Leaving it out at level n = T, the wavenumbers *ν*₂, *ν*₃, and *ν*₄ are too low by 22, 13, and 11 cm⁻¹, respectively. Only the totally symmetric vibration *ν*₁ changes by less than 2 cm⁻¹. A slightly less pronounced situation is found from analogous calculations for ¹¹BH₃, where the differences (in the same order as above) are 19, 11, and 9 cm⁻¹.

From the calculated *ν*₂ values at n = Q, we calculate the ratio *ν*₂(CH₃⁺)/*ν*₂(CD₃⁺) to be 1.288. A slightly smaller value of 1.287 is obtained from the data of Yu and Sears. Within the harmonic approximation the corresponding analytical expression is

$$\omega_2(\text{CH}_3^+)/\omega_2(\text{CD}_3^+) = [m_D/m_H \cdot (m_C + 3m_H)/(m_C + 3m_D)]^{1/2} \quad (1)$$

Its numerical value is ≈1.290, indicating that anharmonicity effects are rather unimportant for this quantity. We thus expect that accurate experimental values for the two wavenumbers must have a ratio very close to 1.288.

TABLE 2: Anharmonic Vibrational Wavenumbers (in cm⁻¹) for CH₃, CH₃⁺, and Perdeuterated Species^a

| | CH ₃ ^b | | | CD ₃ ^b | | | CH ₃ ⁺ ^c | | | CD ₃ ⁺ | | |
|-----------------------|------------------------------|-------|-------|------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|------------------------------|-------|-------|
| | n = D | n = T | n = Q | n = D | n = T | n = Q | n = D | n = T | n = Q | n = D | n = T | n = Q |
| <i>ν</i> ₁ | 2998 | 3000 | 3001 | 2153 | 2154 | 2155 | 2936 | 2939 | 2940 | 2094 | 2096 | 2097 |
| <i>ν</i> ₂ | 597 | 601 | 601 | 450 | 453 | 454 | 1403 | 1404 | 1404 | 1090 | 1090 | 1090 |
| <i>ν</i> ₃ | 3157 | 3160 | 3161 | 2377 | 2379 | 2380 | 3105 | 3107 | 3108 | 2342 | 2344 | 2345 |
| <i>ν</i> ₄ | 1391 | 1390 | 1390 | 1029 | 1028 | 1028 | 1394 | 1394 | 1394 | 1030 | 1030 | 1030 |

^a (U)CCSD(T*)-F12a/cc-pVnZ-F12. ^b Experimental gas-phase values in cm⁻¹: *ν*₁ = 3004.4,⁶³ *ν*₂ = 606.5⁶⁴ (457.8^{65,66}), and *ν*₃ = 3160.8⁶⁷(2381.1⁶⁸), with values for CD₃ being given in parentheses. ^c Experimental value: *ν*₃ = 3108.4¹⁵ cm⁻¹.

TABLE 3: Anharmonic Wavenumbers (in cm^{-1}) for the Fundamentals of CH_2D , CHD_2 , and Their Cations^a

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

^a CCSD(T*)-F12a/cc-pVQZ-F12. Experimental values are given in parentheses. ^b Reference 13. ^c Reference 71. ^d Reference 72.

Results of VCI calculations for CH_2D , CHD_2 , and the corresponding cations are given in Table 3. Agreement with the five values from high-resolution IR spectroscopy is excellent. Our predictions for the out-of-plane bending vibrations of b_1 symmetry are 1308 cm^{-1} for CH_2D^+ and 1205 cm^{-1} for CHD_2^+ . They are expected to be accurate to ca. 2 cm^{-1} .

For the calculation of Franck–Condon factors we make use of a dimensionality-reduced approximate vibrational Hamiltonian of the form^{32,73} (in atomic units)

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -1/2 \sum_{i=1}^2 \partial^2 / \partial Q_i^2 + V_{\text{anh}}(S_1, S_2) \quad (2)$$

which explicitly takes the symmetric stretching and the umbrella bending vibration into account. The corresponding mass independent curvilinear symmetry coordinates S_1 and S_2 are defined as

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \quad (3)$$

and

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3) \quad (4)$$

where Δr_i are the differences in CH distances with respect to the common equilibrium distance r_e and θ_i are the three equivalent out-of-plane bending angles. The relationships between the normal mode coordinates Q_1 and Q_2 and the symmetry coordinates S_1 and S_2 are given in ref 73. Two-dimensional analytical potential energy functions (PEFs) of the form

$$V_{\text{anh}}(S_1, S_2) = \sum_{ij} C_{ij} S_1^i S_2^j \quad (5)$$

were obtained by least-squares fitting to CCSD(T*)-F12a energy points (basis: $n = \text{Q}$). A total of 47 and 66 energy points up to ca. 8000 cm^{-1} above equilibrium were considered in the fits for CH_3 and CH_3^+ , respectively, and standard deviations of $8 \times 10^{-7} E_h$ and $3 \times 10^{-7} E_h$ were obtained. The parameters C_{ij} are given in Table 4.

To improve the results of calculations with \hat{H}_{vib} of eq 2, a simple correction scheme has been used that accounts for anharmonic interaction with the asymmetric modes of e'

TABLE 4: Parameters of Two-Dimensional Potential Energy Functions for CH_3 and CH_3^+ ^a

| i | j | CH_3 | CH_3^+ |
|-----|-----|---------------|-----------------|
| 2 | 0 | 0.185837 | 0.176761 |
| 3 | 0 | -0.107397 | -0.102145 |
| 4 | 0 | 0.040545 | 0.038984 |
| 5 | 0 | -0.014100 | -0.013172 |
| 6 | 0 | 0.004760 | 0.003508 |
| 0 | 2 | 0.016799 | 0.130679 |
| 0 | 4 | 0.056068 | 0.002696 |
| 0 | 6 | -0.041249 | 0.001121 |
| 0 | 8 | 0.040160 | -0.000788 |
| 0 | 10 | -0.031521 | 0.000998 |
| 0 | 12 | 0.011897 | -0.000469 |
| 1 | 2 | -0.040436 | -0.030426 |
| 1 | 4 | 0.028517 | 0.000599 |
| 1 | 6 | -0.026822 | 0.000033 |
| 1 | 8 | 0.009882 | |
| 2 | 2 | -0.004325 | -0.002359 |
| 2 | 4 | 0.017887 | -0.000367 |
| 2 | 6 | -0.027835 | 0.000116 |
| 2 | 8 | 0.018169 | |
| 3 | 2 | 0.001945 | 0.001479 |
| 3 | 4 | 0.003076 | -0.000367 |
| 3 | 6 | -0.005387 | |
| 4 | 2 | 0.000649 | |

^a (U)CCSD(T*)-F12a/cc-pVQZ-F12 results. PEF terms (see eq 5) are quoted in atomic units.

TABLE 5: Vibrational Term Energies $T(\nu_1, \nu_2)$ (in cm^{-1}) for CH_3 and CD_3 ^a

| (ν_1, ν_2) | CH_3 | | | CD_3 | | |
|------------------|---------------|-------------|------------------|---------------|-------------|------------------|
| | uncorr | corr | exp ^b | uncorr | corr | exp ^c |
| (0, 1) | 615 | <u>607</u> | 606.5 | 465 | <u>458</u> | 457.8 |
| (0, 2) | 1303 | 1286 | 1288.1 | 979 | 965 | 965.7 |
| (0, 3) | 2039 | 2013 | 2019.2 | 1527 | 1505 | 1508.0 |
| (0, 4) | 2814 | 2777 | (2791) | 2100 | 2071 | 2076.7 |
| (1, 0) | 3079 | <u>3004</u> | 3004.4 | 2188 | <u>2157</u> | |

^a From calculations with the approximate vibrational Hamiltonian (see eqs 2–5); version “corr” involves a correction for anharmonic interaction with the e' modes. Parameters Δ_1 and Δ_2 have been adjusted to the underlined values. ^b References 63, 64, 75, and 76. ^c References 65, 66, and 69.

symmetry in an implicit way.⁷⁴ Hereby, the diagonal elements $H_{ii}(\nu_1, \nu_2)$ of \hat{H}_{vib} over a basis of harmonic oscillator product functions are modified by adding a term of the form

$$\Delta H_{ii}(\nu_1, \nu_2) = \Delta_1 \cdot (\nu_1 + 1/2) + \Delta_2 \cdot (\nu_2 + 1/2) \quad (6)$$

In the adjustment of the parameters Δ_1 and Δ_2 for CH_3 and CD_3 we make use of the precise experimental values for ν_1 and ν_2 of the most abundant species^{63,64} and of another accurate spectroscopic value for $\nu_2(\text{CD}_3)$.^{65,66} For $\nu_1(\text{CD}_3)$, the recommended value from the present work (see above) is employed. For the cations CH_3^+ and CD_3^+ , Δ_1 and Δ_2 are determined through adjustment to the ν_1 and ν_2 values as calculated with the largest basis set (see columns with headings $n = \text{Q}$ in Table 2). Finally, vibrational term energies $T(\nu_1, \nu_2)$ and vibrational wave functions are obtained through diagonalization of \hat{H}_{vib} in a sufficiently large basis of harmonic oscillator product functions.

Uncorrected and corrected vibrational term energies $T(\nu_1, \nu_2)$ for CH_3 and CD_3 are listed in Table 5 in comparison with high resolution experimental data. The corrected values differ from the accurate experimental data by no more than 6 cm^{-1} . The experimental value for $4\nu_2$ (CH_3) given in parentheses in Table

TABLE 6: Calculated Vibrational Term Energies $T(v_1^+, v_2^+)$ (in cm^{-1}) for CH_3^+ and CD_3^+ ^a

| (v_1^+, v_2^+) | CH_3^+ | | | CD_3^+ | | |
|------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|
| | uncorr | corr | Yu and Sears ^c | uncorr | corr | Yu and Sears ^c |
| (0, 1) | 1414 | 1404 | 1378 | 1099 | 1090 | 1070 |
| (0, 2) | 2815 | 2787 ^b | 2723 | 2214 | 2196 ^b | 2159 |
| (1, 0) | 3014 | 2940 | 2942 | 2114 | 2097 | 2083 |
| (0, 3) | 4204 | 4157 | 4071 | 3332 | 3305 | 3249 |
| (1, 1) | 4436 | 4359 | 4324 | 3184 | 3157 | 3139 |
| (0, 4) | 5582 | 5515 | 5401 | 4454 | 4418 | 4341 |
| (1, 2) | 5836 | 5736 | 5668 | 4290 | 4255 | 4231 |
| (2, 0) | 5996 | 5855 | 5874 | 4203 | 4166 | 4171 |
| (0, 5) | 6951 | 6863 | 6726 | 5579 | 5534 | 5439 |
| (1, 3) | 7223 | 7107 | 7014 | 5390 | 5345 | 5319 |
| (2, 1) | 7428 | 7292 | 7258 | 5245 | 5201 | 5224 |

^a See footnote *a* to Table 5. ^b VCI calculations ($n = Q$) yield 2807 cm^{-1} (CH_3^+) and 2194 cm^{-1} (CD_3^+). ^c Reference 35.

5 is based on lower-resolution IR work^{75,76} and is larger than the calculated value by 14 cm^{-1} . On the whole, we expect high accuracy for the vibrational wave functions which are needed for the calculation of FC factors.

Vibrational term energies for the cations CH_3^+ and CD_3^+ , termed $T(v_1^+, v_2^+)$, are given in Table 6. Uncorrected and corrected data for $2\nu_2$ (CH_3^+) are 2815 and 2787 cm^{-1} . The latter is an underestimate, since, owing to the proximity of ν_2 and ν_4 , there is substantial anharmonic interaction of the Darling–Dennison type at the level of the first overtones. The $2\nu_2$ level is thereby shifted upward by 20 cm^{-1} , as predicted by our VCI calculations. For the deuterated species, this interaction is much smaller and almost identical results are obtained within the corrected 2D approximation and the full 6D treatment.

FC factors for $\text{CH}_3/\text{CH}_3^+$ as calculated within the 2D approximation are listed in Table 7. The values including corrections should be significantly more accurate than the values published previously.^{32,77} Relative values for the diagonal elements of the FC matrix, corresponding to transitions 2_n^n with $n = 0-4$, are $100(100)$, $87(87)$, $58(61)$, $27(37)$, and $16(19)$, where the values from the uncorrected treatment are given in parentheses. For comparison, the corresponding values obtained within the harmonic approximation and using the hybrid density functional B3LYP in the underlying electronic structure calculations are 100 , 80 , 48 , 19 , and 3^{77} and thus significantly different. On the other hand, the CEPA-1 values published in 1983³² are quite close to the present uncorrected values.

Transition 2_0^2 is the only off-diagonal transition with a reasonably large FC factor, which arises from the vibrational

ground state of the radical. It shows up clearly in the measured PE spectrum⁸ and its theoretical counterpart.³² Among the transitions arising from the first excited state of the radical, the largest FC factor is calculated for transition 2_1^3 , which is also discernible in the PE spectrum of Dyke et al.⁸ In contrast to the previous CEPA-1 calculations,³² the FC factor for the nearby transition $1_0^2 2_1^1$ is very small.

Within the FC approximation, strong excitation of the symmetric stretching vibration is only achieved through transition 1_1^1 , but a low Boltzmann factor will give it small probability at the temperatures of common radical PE spectroscopy. A moderately large FC factor of 0.062 is predicted for transition $1_1^2 2_0^0$, but the excitation energy of the vibrational state $\nu_2 = 2$ of 1288 cm^{-1} enables only a rather low occupation if this state, as well.

Calculated FC factors for $\text{CD}_3/\text{CD}_3^+$ are listed in Table 8. Here, the relative intensities of diagonal transitions (same sequence as above) are predicted to be 100 , 85 , 51 , 29 , and 13 . For the off-diagonal transition 1_0^0 , we calculate a remarkably large FC factor of 0.069 , i.e., 7.8% of the strongest adiabatic transition. Again, this differs significantly from the previous, less accurate CEPA-1 calculations.³² The 1_0^0 transition of $\text{CD}_3/\text{CD}_3^+$ is predicted to have an even slightly larger FC factor than the 2_0^0 transition. Among the hot transitions with reasonably large Boltzmann factors, transitions $1_0^2 2_1^1$, 2_1^3 , $1_0^2 2_2^0$, and 2_2^2 are good candidates for observation in either PE or TPE spectra.

Experimental Results and Discussion

A. Characterization of the Methyl Radical Production.

In a first step one has to characterize the radical production in the pyrolysis source to determine whether the cations originate from photoionization of the radical or dissociative ionization of the precursor. Therefore, we recorded mass spectra at various photon energies and pyrolysis conditions. Figure 1 shows the mass spectra recorded to characterize the methyl radical production in the pyrolysis of the nitromethane precursor CH_3NO_2 seeded in 1.1 bar of Ar. Most spectra have been taken at a photon energy of 11.1 eV, which is just above the IP of the CH_3NO_2 precursor. As the pyrolysis power is switched on and raised (panels a–d), the peak of CH_3NO_2^+ ($m/z = 61$) progressively decreases and new peaks at $m/z = 46$, 30 , and 15 appear corresponding to NO_2^+ , NO^+ , and CH_3^+ cations, respectively. To confirm that the CH_3^+ peak is coming from the photoionization of the methyl radical and not from the dissociative photoionization of the precursor, additional mass spectra at higher photon energy were recorded with the pyrolysis switched off. Under these conditions CH_3^+ appears at around

TABLE 7: Calculated Franck–Condon Factors for Vibrational Transitions of Type $(v_1, v_2) \rightarrow (v_1^+, v_2^+)$ for $\text{CH}_3/\text{CH}_3^+$ ^a

| neutral | ion | | | | | | | | | | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | (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) | 0.896 | | 0.089 | 0.004 | | | 0.010 | 0.000 | 0.000 | | | |
| | 0.893 | | 0.093 | 0.002 | | | 0.010 | 0.000 | 0.000 | | | |
| (0, 1) | | 0.779 | | | 0.186 | 0.008 | | | | 0.030 | 0.001 | 0.000 |
| | | 0.773 | | | 0.176 | 0.015 | | | | 0.027 | 0.004 | 0.001 |
| (0, 2) | 0.079 | | 0.547 | 0.039 | | | 0.249 | 0.016 | 0.000 | | | |
| | 0.081 | | 0.515 | 0.062 | | | 0.240 | 0.027 | 0.001 | | | |
| (0, 3) | | 0.177 | | | 0.330 | 0.063 | | | | 0.270 | 0.043 | 0.002 |
| | | 0.181 | | | 0.247 | 0.134 | | | | 0.208 | 0.088 | 0.021 |
| (0, 4) | 0.007 | | 0.245 | 0.018 | | | 0.170 | 0.056 | 0.005 | | | |
| | 0.007 | | 0.237 | 0.030 | | | 0.145 | 0.061 | 0.012 | | | |
| (1, 0) | 0.016 | | 0.029 | 0.833 | | | 0.011 | 0.093 | 0.004 | | | |
| | 0.017 | | 0.055 | 0.802 | | | 0.017 | 0.094 | 0.000 | | | |

^a Lower values involve a correction for the anharmonic interaction with the e' mode (see the text).

TABLE 8: Calculated Franck–Condon Factors for Vibrational Transitions of Type $(v_1, v_2) \rightarrow (v_1^+, v_2^+)$ for $\text{CD}_3/\text{CD}_3^+$ ^a

| neutral | ion | | | | | | | | | | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | (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 | | 0.058 | 0.046 | | | 0.004 | 0.005 | 0.003 | | | |
| | 0.882 | | 0.069 | 0.035 | | | 0.006 | 0.004 | 0.002 | | | |
| (0, 1) | | 0.754 | | | 0.108 | 0.095 | | | | 0.012 | 0.017 | 0.008 |
| | | 0.752 | | | 0.127 | 0.077 | | | | 0.017 | 0.014 | 0.006 |
| (0, 2) | 0.083 | | 0.049 | 0.497 | | | 0.026 | 0.133 | 0.122 | | | |
| | 0.085 | | 0.090 | 0.452 | | | 0.063 | 0.122 | 0.098 | | | |
| (0, 3) | | 0.189 | | | 0.055 | 0.283 | | | | 0.048 | 0.152 | 0.125 |
| | | 0.191 | | | 0.081 | 0.254 | | | | 0.078 | 0.147 | 0.099 |
| (0, 4) | 0.007 | | 0.014 | 0.270 | | | 0.007 | 0.037 | 0.127 | | | |
| | 0.007 | | 0.039 | 0.244 | | | 0.015 | 0.040 | 0.113 | | | |
| (1, 0) | 0.025 | | 0.722 | 0.110 | | | 0.092 | 0.002 | 0.030 | | | |
| | 0.024 | | 0.643 | 0.192 | | | 0.093 | 0.001 | 0.030 | | | |

^a Lower values involve a correction for the anharmonic interaction with the e' mode (see the text).

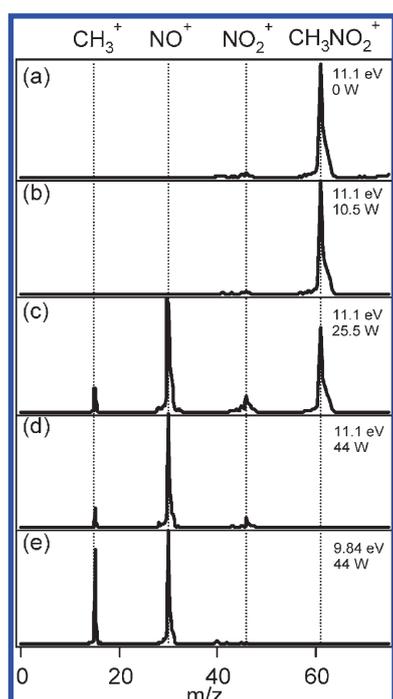


Figure 1. Photoionization mass spectra at 11.1 eV (a)–(d) and 9.84 eV (e) of the CH_3NO_2 precursor and its pyrolysis products as a function of the pyrolysis heating power: (a) pyrolysis off; (b)–(e) pyrolysis on at 10.5 (b), 25.5 (c), and 44 W (d), (e).

13.1 eV. Thus below 11 eV even an incomplete conversion of the precursor does not interfere with the interpretation of the spectra. In the experiments discussed below, a pyrolysis heating power around 40 W has been used.

We observed that above 10.8 eV the signal at $m/z = 30$ strongly increased. This energy corresponds to the IP of CH_2O , and therefore we attribute this increase to the appearance of CH_2O^+ , which has the same mass as NO^+ . This was confirmed by using the deuterated nitromethane- d_3 , CD_3NO_2 , for which the masses $m/z = 30$ (NO^+) and 32 (CD_2O^+) are observed above 10.8 eV, but only $m/z = 30$ is observed below. Panel e of Figure 1 shows the mass spectra at 9.84 eV excitation energy, close to the IP of CH_3 .^{1,3,6–8} At this energy, the peaks at $m/z = 15$ and 30 correspond to threshold photoionization of CH_3 and NO only. Since we always record photoelectrons in coincidence with mass selected ions, the fact that CH_2O is a byproduct is never a problem in this work, but it is valuable information for those who want to utilize the pyrolysis of nitromethane.

The production of CD_3 radicals from CD_3NO_2 has been characterized similarly. Since the CD_3^+ cation appears at m/z

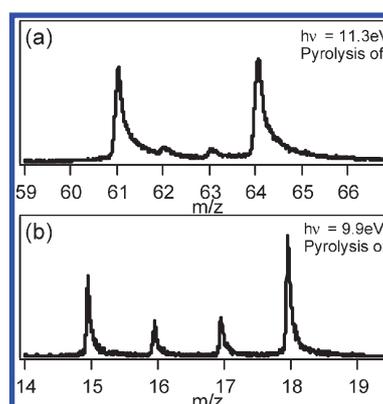


Figure 2. Photoionization TOF mass spectra of a mixture of $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ precursors ($x + y = 3$) and their pyrolysis products at 11.3 eV without pyrolysis (panel a) and at 9.9 eV with pyrolysis (panel b).

$= 18$, its mass signal can overlap with the signal of H_2O^+ cations coming from the photoionization of water traces above 12.6 eV, which is the IP of water.

To generate CH_2D and CHD_2 radicals, we mixed CH_3NO_2 and CD_3NO_2 in the same container, which led after several hours to CH_2DNO_2 and CHD_2NO_2 through hydrogen exchanges. The method avoids a more complicated synthesis of the partially deuterated precursors. TOF mass spectra of the photoionization of this mixture with and without pyrolysis are displayed in Figure 2. The upper panel shows the photoionization of precursors leading to the cations $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2^+$ with $x + y = 3$ at $m/z = 61, 62, 63,$ and 64 , and the lower panel shows the photoionization of the radicals leading to the methyl cations CH_xD_y^+ with $x + y = 3$ at $m/z = 15, 16, 17,$ and 18 . Due to the VMI gridless electrodes, inhomogeneous fields in the source region render the mass peaks asymmetric with a tail toward long TOF. This leads to an overlap of the four peaks for the $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2^+$ cations but not for those of CH_xD_y^+ due to their smaller masses. Thus, there is no overlap between TPEPICO spectra recorded for each of the isotopomers. One can see that the ratio between the four peaks is not exactly the same in both panels: the ratios of CH_2D^+ and CHD_2^+ to CH_3^+ and CD_3^+ peaks are higher than those of $\text{CH}_2\text{DNO}_2^+$ and $\text{CHD}_2\text{NO}_2^+$ to CH_3NO_2^+ and CD_3NO_2^+ in the upper panel. This suggests that part of the conversion might have occurred in the pyrolysis tube and not only in the container. Neglecting isotopic effects, a complete scrambling of H and D would lead to a 1:3:3:1 statistical ratio. As the observed ratios are far from these values, a higher conversion of CH_3NO_2 and CD_3NO_2 into CH_2DNO_2 and CHD_2NO_2 is expected by waiting a longer time, by

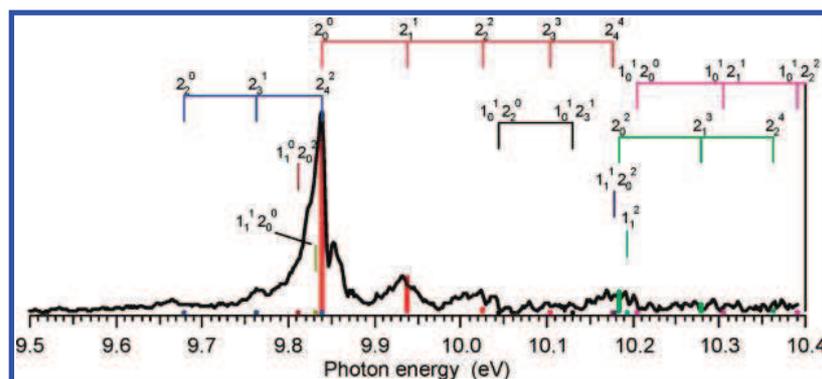


Figure 3. TPES of the CH_3 radical (TPEPICO at $m/z = 15$) produced by pyrolysis of the CH_3NO_2 precursor ($\Delta E_{\text{EPHOT}} = 5.9$ meV and $\Delta E_{\text{KE}(e^-)} = 6$ meV).

increasing the temperature of the container, or by adding a base to the mixture as already suggested.⁷⁸

B. TPES and Simulations. B1. Vibrational Analysis for CH_3 . TPEPICO spectra at $m/z = 15, 16, 17,$ and 18 have been recorded as a function of the VUV photon energy. They correspond to the TPES of the $\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{D}, \text{CHD}_2,$ and CD_3 radicals and are displayed on Figures 3–7.

The TPES of CH_3 in Figure 3 shows a structure centered on the IP of CH_3 close to 9.84 eV and several other secondary structures. They can be assigned to rovibrational transitions in the $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2') \rightarrow \text{CH}_3^+(\tilde{X}^1A_1')$ photoionization. The position of a number of transitions $1_{n_1}^+ 2_{n_2}^{n_2+}$ between vibrational states of the symmetric stretching mode (ν_1) and the umbrella bending mode (ν_2) have been added to the graph. The transition energies have been calculated using experimental frequencies^{63,64,75} for the neutral radical and the frequencies calculated in this work for the cation CH_3^+ (see Table 6). For each transition, sticks proportional to $\text{FCF} \times \exp(-E_{\text{init}}/kT_{\text{VIB}})$ have been added to the graph. This expression weighs the FC factor (FCF) between the initial state (n_1, n_2) in the neutral CH_3 and the final state (n_1^+, n_2^+) in the cation CH_3^+ , by a Boltzmann factor accounting for the initial thermal vibrational population of (n_1, n_2) at a temperature T_{VIB} . In this simple model it is assumed that direct photoionization dominates over autoionization,¹⁹ although it is known that in threshold photoelectron spectroscopy, resonant autoionization plays an important role. Thus, this simple model is solely a starting point to discuss transition intensities and to estimate the effect of autoionization. We employed the FC factors summarized in Tables 7 and 8. A vibrational temperature, T_{VIB} , of about 550 K was evaluated by matching the intensity ratio between the main peak at 9.84 eV and the following peak at about 9.93 eV, which corresponds most likely to the sequence band transitions 2_0^0 and 2_1^1 . Then, the height of the other sticks in Figure 3 was calculated using the same T_{VIB} .

The first peaks between the band origin and 10.1 eV are attributed to the sequence $\Delta\nu_2 = 0$ (2_n^n with $n = 0-3$ in red in Figure 3) because no other transitions occur in this region. This means that in pyrolytically produced methyl radicals, vibrational states of the ν_2 mode up to $n_2 = 3$ are populated.

We see that the 2_2^2 transition is much more intense than theoretically predicted, in contrast to the PES spectra.⁸ This is evidence for vibrational autoionization processes. In the PES study of CH_3 and CD_3 by Dyke et al.,⁸ at a photoionization energy of 21.2 eV (helium lamp), the 2_2^2 transition (peak C in Figures 3a and 4a) is noticeably lower than the 2_1^1 transition (peak B in Figures 3a and 4a), and the $2_0^0, 2_1^1,$ and 2_2^2 transition intensities are well accounted for by FC factors and a temperature of 500 K.⁸ Note that, when a Ne lamp is used, a much

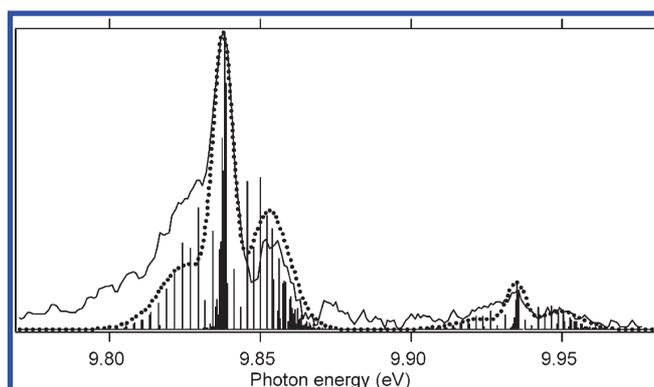


Figure 4. Experimental TPES (full line) of the CH_3 radical (TPEPICO at $m/z = 15$) produced by pyrolysis of the CH_3NO_2 precursor ($\Delta E_{\text{EPHOT}} = 4.4$ meV and $\Delta E_{\text{KE}(e^-)} = 6$ meV) and rovibrational simulated spectra (stick diagram and dotted line for the convoluted curve) as described in the text.

higher intensity is observed for the peak C in Figures 3b and 4b, but no conclusion can be drawn on the 2_2^2 transition probability because of a small contribution of a weaker neon I line as outlined by the authors.⁸ The comparison between the PES and TPES studies confirms that, at high photoionization energies, direct ionization prevails whereas autoionization has also to be considered at lower photoionization energies.

The analysis of this sequence shows that selected CH_3^+ cations with internal excitation of up to two quanta in the ν_2 umbrella mode can be easily produced in coincidence with threshold photoelectrons. The $n_2^+ = 3$ level is also formed but with a lower efficiency.

Another sequence, $\Delta\nu_2 = +2$ (2_n^{n+2} transitions in green in Figure 3), is expected to occur within the model, as can be seen from the magnitude of the sticks. One peak corresponding to the 2_0^0 transition is clearly visible between 10.15 and 10.2 eV and is well accounted by the model. Several other transitions, $1_1^1 2_0^0, 1_1^1,$ and $2_4^4,$ are also predicted in the same energy region. They correspond to initial states with considerable excitation that will not be significantly populated at the estimated T_{VIB} . Hence these transitions will not contribute. The 1_0^1 transition is expected at a slightly higher energy of 10.2 eV, which corresponds to the end of the observed peak. This is consistent with the model that predicts a very small intensity for this transition.

Since they also correspond to a highly excited initial state, the transitions $1_1^1, 1_1^1 2_0^0,$ and 2_4^4 will not contribute significantly to the main peak in the 9.8–9.85 eV region where they are predicted to appear. A peak at 9.76 eV might be attributed to the 2_3^3 transition. The $n_2 = 3$ initial state is slightly populated,

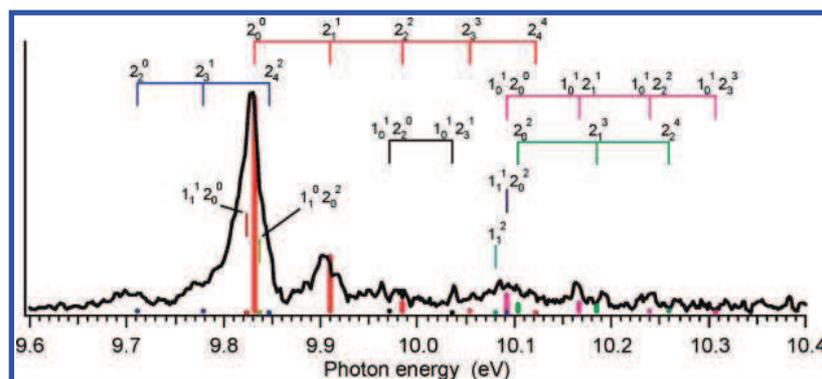


Figure 5. Experimental TPES of the CD_3 radical (TPEPICO at $m/z = 18$) produced by pyrolysis of the CD_3NO_2 precursor ($\Delta E_{\text{EPHOT}} = 5.9$ meV and $\Delta E_{\text{KE}(e^-)} = 9$ meV).

but the transition is predicted to be less intense. Resonant autoionization could be the source of this discrepancy.

B2. Rotational Analysis for CH_3 . A close inspection of the main peak, around the IP of CH_3 , shows that it is composed of at least three different envelopes: a central peak with a maximum slightly below the value of the IP (9.83891 eV),³ a shoulder at a lower energy, and a second peak at higher energy. A second TPES has been recorded in this region with the monochromator slits set at a slightly lower value, 75 μm , corresponding to a photon energy bandwidth (ΔE_{EPHOT}) of about 4.4 meV and is displayed in Figure 4 (full line). The second peak, corresponding to the 2_1^1 transition, also appears to have the same kind of structure. We assign these structures to the rotational P, Q, and R branches corresponding to the transitions with $\Delta N = N^+ - N = -1, 0, +1$ with N and N^+ , the total angular quantum number excluding spin of CH_3 and CH_3^+ , respectively. Several rotational lines have already been observed in ZEKE spectra of the origin band.^{1,3,79} To support our interpretation, we have simulated the rotational excitation for the origin and 2_1^1 bands using the photoionization model developed by Merkt and co-workers for symmetric- and asymmetric-top molecules⁸⁰ and already applied to the CH_3 photoionization.³ For the photoionization of CH_3 near its IP, i.e., from its electronic ground state to the CH_3^+ electronic ground state, it is predicted that over the possible $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$, and ± 3 branches, the $\Delta N = 0, \pm 1$ branches are the dominant ones within the orbital ionization model.³ Only these branches are considered in the simulation performed in this work.

For the calculations, we have used the rotational constants published in the literature for CH_3 ^{64,72} and CH_3^+ .^{16,34} After the individual transitions indicated by the sticks in Figure 4 were calculated, they were convoluted by the apparatus function. The resulting simulated spectrum is given by the dotted line. A Gaussian function with a full width at half-maximum (fwhm) of about 7.4 meV was used to take into account both the photon energy bandwidth, ΔE_{EPHOT} , and the threshold photoelectron resolution, $\Delta E_{\text{KE}(e^-)}$.

The results of the simulation illustrate that the strong central peak is the envelope of the narrow Q branch, the shoulder at lower energy, the P branch, and the second peak at high energy, the R branch. The good agreement between the simulated branch profile, in particular the Q and R branches, and the experimental one demonstrates that the nominal value of the resolution bandwidth used for the convolution (about 7.4 meV) is close to the real one.

For the simulation, a rotational temperature of 400 K has been used to account for the thermal population of rotational states of CH_3 . The radicals are thus formed at a much higher

temperature than in the pulsed photolysis source of Schulenburg et al. for which a temperature of about 40 K was measured.³ It is also higher than in the pulsed pyrolysis source used by Blush et al. to produce CH_3 radicals for which a temperature of 250 K was estimated.¹ The differences found between dc and pulsed source have been already discussed.^{39–41} In pulsed experiments usually the coldest part of the jet is selected, while in dc mode all parts of the beam are sampled. In addition, the mean pressure during the flash pyrolysis is smaller in dc sources and the pyrolysis tube is never empty, leading to a somewhat different chemistry. These reasons explain the higher temperature in a dc source as observed here.

The second band, 2_1^1 , which was simulated with the same rotational temperature and resolution, and a vibrational temperature of about 500 K is also reasonably reproduced. A value of 1387 cm^{-1} was found for the ν_2^+ vibrational frequency to give the best positioning of the origin of the 2_1^1 band. For the neutral vibrational frequency, ν_2 , the value, 606.453 cm^{-1} , of Yamada et al. was used.⁶⁴ This is discussed in more detail in section B5.

Even though the overall profile is well reproduced, there are noticeable differences between the simulated and experimental spectra. In particular, the intensity of the P branch is systematically underestimated in the simulations. As already discussed by Blush et al.¹ and by Schulenburg et al.³ for CH_3 , noticeable enhancements of lines intensities for $\Delta N \leq 0$ branches have been observed experimentally compared to their calculated value. This holds for the P branch ($\Delta N = -1$) as well as the O branch ($\Delta N = -2$). Rotational channel interactions (rotational autoionization) account for these intensity perturbations in the ZEKE spectra. The same mechanism can also perturb intensities in threshold photoelectron spectroscopy. As the temperature in our experiment is higher than in the pulsed experiments, a higher number of rotational levels contribute to the spectra and to the resonant autoionization processes. This could explain why the P branch is remarkably higher in intensity than the simulated one, in both the origin and the 2_1^1 bands. Additional bands, even though of lower intensities, are observed in the leading and ending tails of the main structures described up to now, for instance, the structure around 9.875 eV in Figures 3 and 4. Attempts to simulate these structures go beyond the scope of this work, but it is suggested that they could be accounted for by the smaller O and S ($\Delta N = +2$) branches.

B3. Vibrational Analysis for CD_3 . The same procedure as for CH_3 was followed for CD_3 . The TPES is shown in Figure 5 and reveals comparable structures. A vibrational temperature $T_{\text{VIB}} = 550$ K was used to calculate the stick intensities displayed in Figure 5. Their positions have been calculated with vibrational

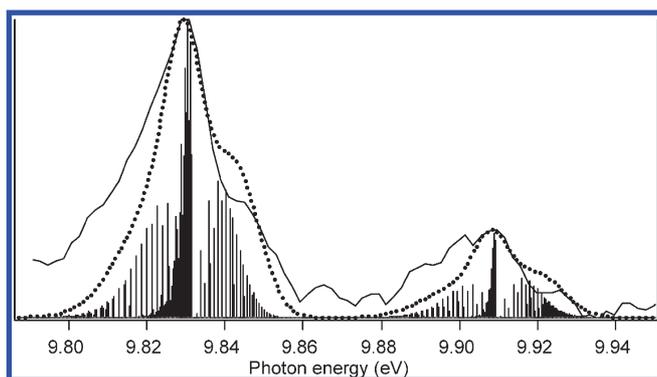


Figure 6. Experimental TPES of the CD_3 radical (TPEPICO at $m/z = 18$) produced by pyrolysis of the CD_3NO_2 precursor ($\Delta E_{\text{EPHOT}} = 5.9$ meV and $\Delta E_{\text{KE}(e^-)} = 9$ meV) and rovibrational simulated spectra (stick diagram and dotted line for the convoluted curve) as described in the text.

frequencies from Frye et al.⁶⁵ and Sears et al.⁶⁶ for the ν_2 mode of CD_3 and with the frequencies calculated in this work for $\text{CD}_3(\nu_1)$ and for CD_3^+ (see Tables 5 and 6).

Considering the 2_n^n sequence (in red), in analogy to methyl, selected CD_3^+ cations with internal excitation of the ν_2 umbrella mode can be produced up to the $n_2^+ = 2$ level. The intensity measured for the 2_2^+ transition is closer to the predicted one than for the CH_3 case, suggesting that, for this peak, autoionization processes are less efficient than for CH_3 .

The main differences relative to the CH_3 case are visible for the sequences 2_n^{n+2} (in green) and $1_0^+ 2_n^n$ (in magenta). With the new FC factors calculated in the present work, they are both expected to contribute significantly and with comparable importance, as already discussed in the theoretical section. This was not discussed in previous PES studies.^{6–8} Three structures are actually visible corresponding to $n = 0–2$. Because their rotational structures overlap, it was not possible, however, to evaluate the contribution of the 2_n^{n+2} and $1_0^+ 2_n^n$ sequences for any of the three bands. As for CH_3 , the importance of the $1_0^+ 2_0^+$, 1_1^+ , and 2_4^+ transitions in the energy region of the 1_0^+ and 2_0^+ bands is probably low, because the corresponding neutral level population is small. From these observations, it can be inferred that CD_3^+ cations with internal excitation of the ν_1 and ν_2 mode can be produced in coincidence with threshold electrons.

B4. Rotational Analysis for CD_3 . A TPES was recorded on the first two bands under conditions similar to those before but for a longer accumulation time. A mixture of the four nitromethane isotopomers was used, as will be discussed in more detail in the following section. It is displayed in Figure 6.

The same kind of rotational simulation as for CH_3 was also carried out for CD_3 . It is evident that the rotational structures corresponding to the P, Q, and R branches are less separated because of the smaller rotational constants in the deuterated species. For the simulations, we have used the rotational constants published by Sears et al.⁶⁶ for CD_3 , and the rotational constants B and C from Schulenburg et al.³ and the centrifugal constants from Kraemer et al.³⁴ for CD_3^+ . The fwhm of the apparatus function is about 9 meV for this scan. A rotational temperature of 500 K was found to be the best to simulate the spectrum and a vibrational temperature of 600 K. For the energy position of the 2_1^+ band, a value of 1085 cm^{-1} for the ν_2^+ vibrational frequency is found to yield best agreement. The ν_2 value of 457.8 cm^{-1} from Frye et al. is used for the neutral vibrational frequency.⁶⁵

B5. Out-of-Plane Bending Mode in the CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ , and CD_3^+ Isotopomers. The TPES of the four isotopomers of the methyl radical, CH_3 , CH_2D , CHD_2 , and CD_3 , have

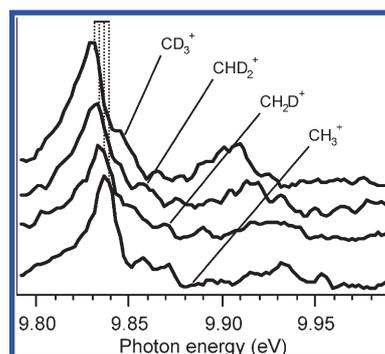


Figure 7. Experimental TPES (upper panel) of the CH_xD_y ($x + y = 3$) radical (TPEPICO at $m/z = 15, 16, 17,$ and 18) produced by pyrolysis of the $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ precursor ($\Delta E_{\text{EPHOT}} = 5.9$ meV and $\Delta E_{\text{KE}(e^-)} = 9$ meV).

been measured by simultaneously recording TPEPICO spectra at $m/z = 15, 16, 17,$ and 18 , and are displayed in Figure 7. The radicals were produced by the pyrolysis of the corresponding nitromethane precursors obtained by mixing CH_3NO_2 and CD_3NO_2 as detailed in section A. The big advantage of this approach is that it allows a direct comparison of the four spectra recorded under exactly the same conditions, at the same time and at the same photon energies. The method also avoids the synthesis of the partially deuterated nitromethanes. However, the TPES signal measured for each of the four radicals is less than if a pure sample was used. Indeed, since the four nitromethane precursors have similar physical properties, their partial pressures are proportional to their relative concentrations.

In Figure 7, we observe that the central peak of each TPES gradually shifts toward lower energies from CH_3 to CH_2D , CHD_2 , and CD_3 , following the variation of the methyl ionization potential (dotted line in Figure 7) measured with high precision by ZEKE spectroscopy.³ We observe a shift between CH_3 and CD_3 of about -7 meV that compares well with the value -59.8 cm^{-1} (7.4 meV) measured by Schulenburg et al.³ It is also visible in Figure 7 that the other structures in the TPES (P and R branches and ν_{n1} band corresponding to the out-of-plane bending vibration with $n = 2$ for CH_3 and CD_3 and $n = 4$ for CH_2D and CHD_2) undergo similar shifts. From a first examination of the spectra we already conclude that state-selected CH_2D^+ and CHD_2^+ cations can be produced by TPEPICO with the ν_4 out-of-plane vibrational excitation. In the next section, we follow the variation of the frequency of the out-of-plane bending vibration through the series of the four isotopomers.

From the peaks observed in the TPES spectra (Figures 3–7), there are several ways to extract information on the ν_2^+ or the $2\nu_2^+$ vibrational terms (and equivalently on ν_4^+ for CH_2D^+ and CHD_2^+). One way is to analyze the position of the 2_1^+ band, $E(2_1^+) = \text{IP} + \nu_2^+ - \nu_2$, which can be used to deduce ν_2^+ . An alternate approach is to take the position of the 2_2^+ band, $E(2_2^+) = \text{IP} + 2\nu_2^+ - 2\nu_2$, which can be used to obtain $2\nu_2^+$. A further way is to consider the position of the 2_0^+ band, $E(2_0^+) = \text{IP} + 2\nu_2^+$, which can also be used to extract $2\nu_2^+$. As the bands are rotationally broadened, for a more precise determination of the vibrational frequencies, it is helpful to use the rotational analysis as was done in sections B2 and B4 for the spectra recorded with the best resolution. If no rotational analysis can be made, it is still possible to derive the vibrational frequencies, but with a lower precision, by making a difference between the energies of the two peak maxima. We followed several of these procedures and summarized the deduced frequencies in Table 9, together with other experimental values found in the literature. The values extracted after analysis of the rotational profiles are

TABLE 9: Experimental Vibrational Term Energies (in cm^{-1}) ν_2^+ and $2\nu_2^+$ (CH_3^+ and CD_3^+) and ν_4^+ (CH_2D^+ and CHD_2^+) for the Out-of-Plane Bending Mode of the Methyl Cation

| | CH_3^+ | | CD_3^+ | |
|----------------------------|--|--|--|--|
| | ν_2^+ | $2\nu_2^+$ | ν_2^+ | $2\nu_2^+$ |
| this work | $1387 \pm 15^{d,g}$ | $2777 \pm 25^{d,f}$ | $1085 \pm 15^{d,h}$ | |
| Dyke et al. ^a | 1406 ± 30^d (He I) 1366 ± 20^d (Ne I) | 2738 ± 60^d (He I) 2760 ± 20^e (He I) 2790 ± 20^e (Ne I) | 1098 ± 20^d (He I) 1088 ± 20^d (Ne I) | 2136 ± 40^d (He I) 2100 ± 30^e (He I) 2170 ± 40^e (Ne I) |
| Koenig et al. ^b | 1356^d | $2672^d, 2720^e$ | | |
| Liu et al. ^c | 1359 ± 7 | | | |
| | | CH_2D^+ ν_4^+ | CHD_2^+ ν_4^+ | |
| this work | | $(1299)^{d,h}$ | $1188 \pm 15^{d,h}$ | |

^a Photoelectron spectroscopy with He I and Ne I lamps.⁸ ^b Photoelectron spectroscopy with He I lamp.^{6,7} ^c “Heavy electron” photoelectron spectroscopy.¹⁷ ^d Derived from the measured 2_1^+ or 2_2^+ transitions for CH_3^+ and CD_3^+ , and 4_1^+ transitions for CH_2D^+ and CHD_2^+ , and from the neutral frequencies $\nu_2(\text{CH}_3)^{64} = 606.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{CH}_2\text{D})^{72} = 560.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{CHD}_2)^{81} = 510 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{CD}_3)^{65} = 457.8 \text{ cm}^{-1}$, and $2\nu_2(\text{CH}_3)^{64} = 1288.1 \text{ cm}^{-1}$, $2\nu_2(\text{CD}_3)^{65} = 965.7 \text{ cm}^{-1}$. ^e Derived from the 2_0^+ transition. ^f TPES of Figure 3. ^g TPES of Figure 4. ^h TPES of Figure 7 (also Figure 6 for CD_3).

determined with a ± 15 – 25 cm^{-1} precision, which takes into account the uncertainty on the relative values of the photon energy and the errors made on the adjustment of the simulated rotational profile on the experimental peaks. The value in parentheses in Table 9 is only an estimate and corresponds to a determination for which no rotational analysis could be made.

Our best experimental values for the fundamental frequency of the out-of-plane bending vibration are 1387, 1299, 1188, and 1085 cm^{-1} for the four isotopomers CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ , and CD_3^+ , respectively, and compare reasonably well with our calculated values 1404, 1308, 1205, and 1090 cm^{-1} . All experimental values, however, are slightly lower by 5– 17 cm^{-1} (1–2 meV). This systematic difference could be accounted for by uncertainties in the photon energy calibration procedure that might have been underestimated. The ratio $\nu_2(\text{CH}_3^+)/\nu_2(\text{CD}_3^+)$ calculated for experimentally determined frequencies is 1.278 ± 0.025 . Within the large error bars, it is consistent with the value of 1.288 derived from the theoretical frequencies determined with the highest level of calculation $n = \text{Q}$.

Our best determination of $2\nu_2^+(\text{CH}_3^+)$, $2777 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$, compares well with the value 2787 cm^{-1} calculated in the present work with the 2D model (see Table 6) but is lower by 30 cm^{-1} than the theoretical value 2807 cm^{-1} determined with VCI calculation ($n = \text{Q}$) (see footnote *b* of Table 6). The estimated uncertainty is higher for the experimental determination of the $2\nu_2^+$ term value because, first, it was derived from an energy difference between the 2_2^+ and 2_0^+ bands, which is twice as high as for the ν_2^+ term value determination, inducing higher uncertainty in relative energies, and also because the signal-to-noise ratio of the measured 2_2^+ transition is lower than for the 2_1^+ transition. Nevertheless, the difference between experiment and theory is slightly outside error bars. However, the possible errors in the photon energy calibration already mentioned could lead here to slightly higher uncertainties because the energy difference between the 2_2^+ and 2_0^+ bands is twice as high.

The ν_2^+ and $2\nu_2^+$ values derived by Koenig et al.^{6,7} for CH_3^+ in their PES study are definitively too low compared to our values, but it is difficult to comment further since no error bars are given in this work. Several determinations of ν_2^+ and $2\nu_2^+$ values have been given by Dyke et al.⁸ for CH_3^+ and CD_3^+ in their PES study with precision ranging between ± 20 and $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$, which are compatible, within error bars, with our values.

The ν_2^+ value determined for CH_3^+ by Liu et al.,¹⁷ $1359 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, in an ion-pair imaging spectroscopy experiment (IPIS)

is noticeably lower than our experimental and theoretical values by 28 and 45 cm^{-1} , respectively, especially in regard to the very high precision they are reporting. Their ν_4^+ value, $1370 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, is also lower than our theoretical value by 24 cm^{-1} . As already mentioned, their very high precision in the determination of ν_2^+ and ν_4^+ frequencies is really puzzling and we believe that their error bars are probably underestimated for the following reasons: (i) their observation of rotational peaks is made in a 1000 cm^{-1} wide energy region where the two bands overlap, (ii) the energy steps seem quite large to describe 11 rotational peaks, (iii) they only consider one rotational constant *B* for the methyl cation, and (iv) the CH_3^+ internal energy scale origin is calibrated with the fundamental band $\nu_2^+ = 0$ whereas the beginning of this band and its transition to the $\nu_2^+ = 1$ and $\nu_4^+ = 1$ bands extend with a very slow slope over hundreds of cm^{-1} .

For CH_2D^+ and CHD_2^+ , the values we give here in Table 9 are the first experimental determinations of the out-of-plane vibrational frequencies.

Conclusions

The four methyl isotopomers CH_3 , CH_2D , CHD_2 and CD_3 have been produced in a dc beam seeded in argon by flash-pyrolysis of the corresponding nitromethane precursor $\text{CH}_x\text{D}_y\text{NO}_2$ ($x + y = 3$) either separately or together using a mixture of the four precursors. The TPEPICO spectrometer has allowed us to simultaneously record the TPES spectra of the four radicals between 9.5 and 10.5 eV at a resolution ranging from 7 to 11 meV, permitting the observation of the first vibrational bands of the methyl cation. Rotational profiles have also been identified for some of these bands and allowed a more precise determination of vibrational energy terms of the out-of-plane bending vibration for CH_3^+ and CD_3^+ and the first experimental determination of these values for the CH_2D^+ and CHD_2^+ isotopomers. Vibrational and rotational temperatures of the radicals produced in the dc beam of 500–600 and 400 K, respectively, were also extracted from this analysis.

Grid-based near-equilibrium potential energy surfaces obtained by the efficient explicitly correlated coupled cluster method CCSD(T*)-F12a in conjunction with the cc-pVQZ-F12 basis set have been employed in VCI calculations of vibrational frequencies for the four radical isotopomers and their cations. Throughout, agreement with available data from high-resolution IR spectroscopy is very good and a large number of predictions can be made. In particular, the wavenumbers of the out-of-plane-

bending vibrations of the cation isotopomers should be accurate to ca. 2 cm^{-1} . The errors in the most extensive previous calculations are larger by an order of magnitude and have been traced back either to unnecessary empirical coordinate scaling or to neglect of the Coriolis term in Watson's rovibrational Hamiltonian. In terms of accuracy of the bending vibrational frequencies of the cationic species, theory is currently well ahead of experiment. However, reasonable agreement has been obtained with the experimental values from the present work within our estimated error bars.

Significantly improved Franck–Condon factors compared with previous work^{32,77} have been obtained from an effective two-dimensional treatment of the symmetric stretching and out-of-plane bending vibrations. They are employed to estimate the importance of autoionization relative to direct ionization. The chosen model globally accounts for the observed transitions, but in contrast to previous PES experiments,^{6–8} evidence for rotational and vibrational autoionization is found.

Vibrational bands belonging to the symmetric stretching and out-of-plane bending modes have been observed. It is shown that state-selected CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ , and CD_3^+ cations with excitation of the out-of-plane bending vibration up to $v = 2$ can be produced with the TPEPICO technique. This will allow us to study their state-specific reactivity, which is relevant for the chemistry of planetary ionospheres.

Furthermore, in view of the demonstrated significant improvements relative to older experiments^{39–41} in terms of both resolution and signal-to-noise ratio, the technique will be applied in the future to small organic cations playing an important role in the reactivity of various environments (combustion, plasmas, astrophysics, ...).

Acknowledgment. We thank F. Da Costa (LCP) for his contribution to the mechanical development of the pyrolysis source, Laurent Nahon and Jean-François Gil (SOLEIL) for their help on the DESIRS beamline and the technical staff of SOLEIL for running the facility. We acknowledge financial support from the "Pôle Planétologie" of the PRES UniverSud (contract 2008-53), from the RTRA "Triangle de la Physique" (Projet "Radicaux" 2009-007T), from SOLEIL and from the Transnational access program, from the CNRS-AVCR program No. 20201 (France-Czech Republic), from the PROCOPE program No. 17912RM (France-Germany) and from the CAPES-COFECUB program No. 525/06 (France-Brazil). I.F., P.H., and B.N. acknowledge funding by the German Science Foundation (contract Fi575/7-1) and by the DAAD (PROCOPE program).

References and Notes

- Blush, J. A.; Chen, P.; Wiedmann, R. T.; White, M. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3557.
- Dickinson, H.; Chelmick, T.; Softley, T. P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 37.
- Schulenburg, A. M.; Alcaraz, C.; Grassi, G.; Merkt, F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104310.
- Litorja, M.; Ruscic, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *107*, 9852.
- Chupka, W. A.; C. L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1109.
- Koenig, T.; Balle, T.; Snell, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 662.
- Koenig, T.; Balle, T.; Chang, J. C. *Spectrosc. Lett.* **1976**, *9*, 755.
- Dyke, J.; Jonathan, N.; Lee, E.; Morris, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 1385.
- Bacon, J. A.; Pratt, S. T. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 346.
- Elder, F. A.; Giese, C.; Steiner, B.; Inghram, M. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3292.
- Taatjes, C. A.; Osborn, D. L.; Selby, T. M.; Meloni, G.; Fan, H.; Pratt, S. T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9336.
- Gans, B.; Mendes, L. A. V.; Boyé-Péronne, S.; Douin, S.; Garcia, G.; Soldi-Lose, H.; Miranda, B. K. C. d.; Alcaraz, C.; Carrasco, N.; Pernot, P.; Gauyacq, D. *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp909414d.
- Jagod, M.-F.; Rösslein, M.; Gabrys, C. M.; Oka, T. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *153*, 666.
- Crofton, M. W.; Kreiner, W. A.; Jagod, M.-F.; Rehffuss, B. D.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3702.
- Crofton, M. W.; Jagod, M.-F.; Rehffuss, B. D.; Kreiner, W. A.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 666.
- Jagod, M.-F.; Gabrys, C. M.; Rösslein, M.; Uy, D.; Oka, T. *Can. J. Phys.* **1994**, *72*, 1192.
- Liu, X.; Gross, R. L.; Suits, A. G. *Science* **2001**, *294*, 2527.
- Ahmed, M.; Peterka, D. S.; Regan, P.; Liu, X. H.; Suits, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 203.
- Baer, T.; Guyon, P.-M. An historical introduction to threshold ionization. In *High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies*; Powis, I., Baer, T., Ng, C., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1995; p 1.
- Litorja, M.; Ruscic, B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9852.
- Unimolecular and bimolecular ion–molecule reaction dynamics*; Ng, C. Y., Baer, T., Powis, I., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1994.
- State-selected and state-to-state ion–molecule reaction dynamics. Part 1: Experiment*; Ng, C. Y., Baer, M., Eds.; John Wiley: New York, 1992; Vol. 82.
- Baer, T. State selection by photoion-photoelectron coincidence. In *Gas Phase Ion Chemistry*; Bowers, M. T., Ed.; Academic Press: New York, 1991; Vol. 1, p 153.
- Dalgarno, A.; Fox, J. L. Ion chemistry in atmospheric and astrophysical plasmas. In *Unimolecular and bimolecular ion–molecule reaction dynamics*; Ng, C. Y., Baer, T., Powis, I., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1994; pp 1.
- Anicich, V. G.; McEwan, M. J. *Planet. Space Sci.* **1997**, *45*, 897.
- Keller, C. N.; Anicich, V. G.; Cravens, T. E. *Planet. Space Sci.* **1998**, *46*, 1157.
- Nagy, A. F.; Cravens, T. E. *Planet. Space Sci.* **1998**, *46*, 1149.
- Banaszkiewicz, M.; Lara, L. M.; Rodrigo, R.; Lopez Moreno, J. J.; Molina Cuberos, G. *J. Icarus* **2000**, *147*, 386.
- Johnson, P.; Zhu, L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 193.
- Mackenzie, S. R.; Softley, T. P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10609.
- Merkt, F.; Mackenzie, S. R.; Softley, T. P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4213.
- Botschwina, P.; Flesch, J.; Meyer, W. *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 321.
- Botschwina, P. Spectroscopic properties of polyatomic cations and anions from ab initio calculations. In *Ion and cluster ion spectroscopy and structure*; Maier, J. P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1989; p 59.
- Kraemer, W. P.; Spirko, V. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *149*, 235.
- Yu, H.-G.; Sears, T. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 666.
- Halkier, A.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243.
- Keçeli, M.; Shiozaki, T.; Yagi, K.; Hirata, S. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 1283.
- Richard-Viard, M.; Delboulbé, A.; Vervloet, M. *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 159.
- Schüssler, T.; Deyerl, H. J.; Dummler, S.; Fischer, I.; Alcaraz, C.; Elhanine, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9077.
- Schüssler, T.; Roth, W.; Gerber, T.; Alcaraz, C.; Fischer, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 819.
- Fischer, I.; Schüssler, T.; Deyerl, H. J.; Elhanine, M.; Alcaraz, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *261*, 227.
- Noller, B.; Hemberger, P.; Fischer, I.; Alcaraz, C.; Garcia, G. A.; Soldi-Lose, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5384.
- DESIRS. <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS>.
- Mercier, B.; Compin, M.; Prevost, C.; Bellec, G.; Thissen, R.; Dutuit, O.; Nahon, L. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 2533.
- Marcouillé, O.; Brunelle, P.; Chubar, O.; Marteau, F.; Massal, M.; Nahon, L.; Tavakoli, K.; Veteran, J.; Filhol, J. M. 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, 2007; Vol. 879, Parts 1 & 2, p 311.
- Nahon, L.; Alcaraz, C.; Marlats, J.-L.; Lagarde, B.; Polack, F.; Thissen, R.; Lepère, D.; Ito, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 1320.
- Nahon, L.; Polack, F.; Lagarde, B.; Thissen, R.; Alcaraz, C.; Dutuit, O.; Ito, K. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2001**, *467–468*, 453.
- NIST Atomic Spectra Database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- Kohn, D. W.; Clauberg, H.; Chen, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 4003.
- Garcia, G. A.; Soldi-Lose, H.; Nahon, L. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 023102.
- Garcia, G. A.; Nahon, L.; Harding, C. J.; Mikajlo, E. A.; Powis, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 053302.

- (52) Adler, T. B.; Knizia, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.
- (53) Knizia, G.; Adler, T. B.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054104.
- (54) Peterson, K. A.; Adler, T. B.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084102.
- (55) Yousaf, K. E.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184108.
- (56) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M.; et al. MOLPRO version 2009.1, a package of ab initio programs 2009; see <http://www.molpro.net>.
- (57) Rauhut, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9313.
- (58) Hrenar, T.; Werner, H. J.; Rauhut, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134108.
- (59) Rauhut, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 184109.
- (60) Rauhut, G.; Hrenar, T. *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 160.
- (61) Rauhut, G.; Knizia, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054105.
- (62) Watson, J. K. G. *Mol. Phys.* **1968**, *15*, 479.
- (63) Triggs, N. E.; Zahedi, M.; Nibler, J. W.; Debarber, P.; Valentini, J. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1822.
- (64) Yamada, C.; Hirota, E.; Kawaguchi, K. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5256.
- (65) Frye, J. M.; Sears, T. J.; Leitner, D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5300.
- (66) Sears, T. J.; Frye, J. M.; Spirko, V.; Kraemer, W. P. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2125.
- (67) Amano, T.; Bernath, P. F.; Yamada, C.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5284.
- (68) Fawzy, W. M.; Sears, T. J.; Davies, P. B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7021.
- (69) Callear, A. B.; Metcalfe, M. P. *Chem. Phys.* **1976**, *14*, 275.
- (70) Kawaguchi, K. *Can. J. Phys.* **1994**, *72*, 925.
- (71) Zhang, W. Q.; Kawamata, H.; Merer, A. J.; Liu, K. P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13133.
- (72) Kawaguchi, K. *Can. J. Phys.* **2001**, *79*, 449.
- (73) Botschwina, P.; Rosmus, P.; Reinsch, E.-A. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 299.
- (74) Lim, I. S.; Botschwina, P.; Oswald, R.; Barone, V.; Stoll, H.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 104313, references therein.
- (75) Hermann, H. W.; Leone, S. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4759.
- (76) Hermann, H. W.; Leone, S. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4766.
- (77) Aguirre, F.; Pratt, S. T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234303.
- (78) Engelke, R.; Schiferl, D.; Earl, W. L. *J. Mol. Struct.* **1988**, *180*, 141.
- (79) Wiedmann, R. T.; White, M. G.; Wang, K.; McKoy, V. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4738.
- (80) Willitsch, S.; Merkt, F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *245*, 14.
- (81) Brum, J. L.; Johnson, R. D., III; Hudgens, J. W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3732.

JP909422Q

Capítulo VI Bibliografía

- [1]: Robert E. Connors, John L. Roebber e Karl Weiss, *Journal of Chemical Physics*, Vacuum ultraviolet spectroscopy of cyanogen and cyanoacetylenes, **60**, 12, p. 5011-5024, 1974;
- [2]: David W. Clarke e James P. Ferris, *Journal of Geophysical Research*, Mechanism of cyanoacetylene photochemistry at 185 and 254 nm, **101**, 3, p. 7575-7584, 1996;
- [3]: <http://science.gsfc.nasa.gov/691/cosmicice/interstellar.html>, Interstellar Molecules, 2010,
- [4]: Turner, B. E., *Astrophysical Journal*, Detection of Interstellar Cyanoacetylene, **163**, p. L35-L39, 1971;
- [5]: <http://science.gsfc.nasa.gov/691/cosmicice/cometary.html>, Cometary Molecules, 2010,
- [6]: Watson, W. D., *Nature*, Interstellar space contains the largest encountered atoms, **315**, p. 630-631, 1985;
- [7]: Holmlid, Leif, *Icarus*, Rydberg Matter as the dust atmosphere in comets: Spectroscopic and polarization signatures, **180**, 2, p. 555-564, 2006;
- [8] : Arthur G. Suits, *Journal of Physical Chemistry A*, Titan: A Strangely Familiar World, **113**, 42, p. 11097–11098, 2009;
- [9]: Yves Bénilan, Antoine Jolly, Francois Raulin e Jean-Claude Guillemin, *Planetary and Space Science*, IR band intensities of DC3N and HC315N: Implication for observations of Titan's atmosphere, **54**, 6, p. 635-640, 2006;
- [10]: R. A. Sanchez, J. P. Ferris e L. E. Orgel , *Science*, Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis, **154**, 3750, p. 784 - 785, 1966;
- [11]: James P. Ferris, Robert A. Sanchez e Leslie E. Orgel, *Journal of Molecular Biology*, Studies in prebiotic synthesis: III. Synthesis of pyrimidines from cyanoacetylene and cyanate, **33**, 3, p. 693-704, 1968;
- [12]: Robert Shapiro, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Prebiotic Cytosine Synthesis: A Critical Analysis and Implications for the Origin of Life, **99**, 8, p. 4396-4401, 1999;
- [13]: Sungyul Lee, *Journal of Chemical Physics*, Density Functional Theory Study of Cyano- and Dicyanopolyacetylene Cations, **100**, 33, p. 13959-13962, 1996;
- [14]: M. Morris, B. E. Turner, P. Palmer e B. Zuckerman, *Astrophysical Journal*, Cyanoacetylene in dense interstellar clouds, **205**, p. 82-93, 1976;
- [15]: V. A. Job e G. W. King, *Journal of Molecular Spectroscopy*, The electronic spectrum of cyanoacetylene : Part I. Analysis of the 2600-Å system, **19**, 1-4, p. 155-177, 1966;
- [16]: V. A. Job e G. W. King, *Journal of Molecular Spectroscopy*, The electronic spectrum of cyanoacetylene : Part II. Analysis of the 2300-Å system, **19**, 1-4, p. 178-184, 1966;
- [17]: Baker, C. e Turner, D.W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, High resolution molecular photoelectron spectroscopy. III. Acetylenes and azaacetylenes, **308**, p. 19-37, 1968;
- [18]: Bruston, Paul; Poncet, Henri; Raulin, François; Cossart-Magos, Claudina e Courtin, Régis, *Icarus*, UV spectroscopy of Titan's atmosphere, planetary organic chemistry, and prebiological synthesis I. Absorption spectra of gaseous propynenitrile and 2-butyne nitrile in the 185- to 250-nm region, **78**, 1, p. 38-53, 1989;
- [19]: Lal A. Pinnaduwege e Yiefei Zhu, *Chemical Physics Letters*, Long-time stability of superexcited high rydberg molecular states, **277**, p. 147-152, 1997;
- [20]: Thomas F. Gallagher, *Cambridge University Press*, Rydberg Atoms, 1994;
- [21]: Gerhard Herzberg, *Van Nostrand Reinhold Company*, Molecular Spectra and Molecular

Structure I: Spectra of Diatomic Molecules, 1950

- [22]: M. J. Seaton, *Reports on Progress in Physics*, Quantum defect theory, **46**, 2, p. 167-257, 1983;
- [23]: A. A. Westenberg e E. Bright Wilson Jr., *Journal of the American Chemical Society*, The Microwave Spectrum and Molecular Structure of Cyanoacetylene, **72**, 1, p. 199–200, 1950;
- [24]: Masakatsu Uyemura, Shuji Deguchi, Yoshikazu Nakada e Takashi Onaka, *The Chemical Society of Japan*, Infrared Intensities of Bending Fundamentals in Gaseous HCCCN and DCCCN, **55**, 2, p. 384-388, 1982;
- [25]: Robert Kołos, *Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences*, Carbon-nitrogen chain molecules in the laboratory and in interstellar medium, 2003
- [26]: P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger e J. Flummlge, *Molecular Physics*, Equilibrium Geometry of HC₃N, **78**, 1, p. 191 - 198, 1993;
- [27]: A. Jolly, Y. Benilan e A. Fayt, *Journal of Molecular Spectroscopy*, New infrared integrated band intensities for HC₃N and extensive line list for the v₅ and v₆ bending modes, **242**, 1, p. 46-54, 2007;
- [28]: <http://www.lisa.univ-paris12.fr/GPCOS/SCOOPweb/SpectreIRHC3N.htm>, 2010,
- [29]: G. C. Turrell, Walter D. Jones e A. Mak, *Journal of Chemical Physics*, Infrared Spectra and Force Constants of Cyanoacetylene, **26**, 6, p. 1544-1549, 1957;
- [30]: Masakatsu Uyemura e Shiro Maeda, *The Chemical Society of Japan*, The Infrared Intensities of Stretching Fundamentals in Gaseous and Crystalline Cyanoacetylene, **47**, 12, p. 2930-2935, 1974;
- [31]: Ferradaz, T.; Bénilan, Y.; Fray, N.; Jolly, A.; Schwell, M.; Gazeau, M. C. e Jochims, H.-W., *Planetary and Space Science*, Temperature-dependent photoabsorption cross-sections of cyanoacetylene and diacetylene in the mid- and vacuum-UV: Application to Titan's atmosphere, **57**, 1, p. 10-22., 2009;
- [32]: Vernon H. Dibeler, Robert M. Reese e J. L. Franklin, *Journal of the American Chemical Society*, Mass Spectrometric Study of Cyanogen and Cyanoacetylenes, **83**, 8, p. 1813–1818, 1961;
- [33]: Jürgen Kreile, Heinz-Dieter Kurland, Werner Seibel e Armin Schweig, *Chemical Physics*, Shape resonances in photoionizations of cyanoacetylene. Experimental and theoretical investigations of the Image 2Π, \tilde{A} 2Σ and Image 2Π ionizations up to a photon energy of 28 eV, **155**, 1, p. 99-106, 1991;
- [34]: Jan Fulara, Samuel Leutwyler, John P. Maier e Uta Spittel, *Journal of Physical Chemistry*, Electronic absorption spectra of cyanogen cation (NCCN⁺), cyanoacetylene cation (HCCCN⁺), and methylcyanoacetylene cation (CH₃CCCN⁺) in neon matrixes, **89**, 15, p. 3190–3193, 1985;
- [35]: A.M.Smith-Gicklhorn, M.Lorenz, R.Kolos e V.E.Bondybey, *Journal of Chemical Physics*, Vibrational spectroscopy of matrix-isolated, mass-selected cyanoacetylene cations, **115**, 16, p. 7534-7542, 2001;
- [36]: J. K. Tyler e J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc*, Structural studies of linear molecules by microwave spectroscopy, **59**, p. 2661 - 2670, 1963;
- [37]: Robert L. de Zafra, *Astrophysical Journal*, Precise Laboratory Determination of Rotational Transition Frequencies in Cyanoacetylene, **170**, 1971;
- [38]: P. D. Mallinson e Robert L. de Zafra, *Molecular Physics*, The microwave spectrum of cyanoacetylene in ground and excited vibrational states, **36**, 3, p. 827 - 843, 1978;
- [39]: R. Silva, W. K. Gichuhi, V. V. Kislov, A. Landera, A. M. Mebel e A. G. Suits, *The Journal of Physical Chemistry A*, UV Photodissociation of Cyanoacetylene: A Combined Ion Imaging and Theoretical Investigation, **113**, 42, p. 11182–11186, 2009;
- [40]: Joshua B. Halpern, L. Petway, R. Lu, W. M. Jackson, V. R. McCrary, W. Nottingham, *Journal of Physical Chemistry*, Photochemistry of cyano- and dicyanoacetylene at 193 nm, **94**, 5, p. 1869–1873, 1990;

- [41]: Kanekazu Seki, Maoqi He, Renzhang Liu e Hideo Okabe, *The Journal of Physical Chemistry A*, Revert field Photochemistry of cyanoacetylene at 193.3 nm, **100**, 13, p. 5349–5353, 1996;
- [42]: Okabe, H. e Dibeler, V. H., *Journal of Chemical Physics*, Photon impact studies of C₂H₂ and CH₃CN in the vacuum ultraviolet; heats of formation of C₂H and CH₃CN, **59**, 5, p. 2430-2435, 1973;
- [43]: Maria Göppert-Mayer, *Naturwissenschaften*, Über die Wahrscheinlichkeit des Zusammenwirkens zweier Lichtquanten in einem Elementarakt, **17**, p. 932, 1929;
- [44]: W. Kaiser e C. G. B. Garrett, *Physical Review Letters*, Two-Photon Excitation in CaF₂: Eu²⁺, **7**, 6, p. 229-231, 1961;
- [45]: W.C. Lineberger e T.A. Patterson, *Chemical Physics Letters*, Two photon photodetachment spectroscopy: The C–22σ states, **13**, 1, p. 40-44, 1972;
- [46]: Philip M. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, Multiphoton ionization spectroscopy: A new state of benzene, **62**, 11, p. 4562-4564, 1975;
- [47]: K. Alnama; S. Boyé-Péronne; A. -L. Roche e D. Gauyacq, *Molecular Physics*, Excited states of C₂H₄ studied by (3 + 1) and (3 + 2) REMPI spectroscopy: disentangling the lowest Rydberg series from the strong π-π* V ← N transition, **105**, 11 & 12, p. 1743 - 1756, 2007;
- [48]: M. N. R. Ashfold; R. N. Dixon; J. D. Prince e B. Tutcher, *Molecular Physics*, A 1Φu Rydberg state of acetylene revealed by gas phase multiphoton ionization spectroscopy, **56**, 5, p. 1185 - 1199, 1986;
- [49]: Charles E. Otis e Philip M. Johnson, *Chemical Physics Letters*, The ac stark effect in molecular multiphoton ionization spectroscopy, **83**, 1, p. 73-77, 1981;
- [50]: Helene Lefebvre-Brion e Robert W. Field, *Academic Press*, Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules, 1986
- [51]: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1070719&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>;
- [52]: P. Kruit e F.H.Read, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier, **16**, 4, 016, p. 313-324, 1983;
- [53]: A.M. Rijs, E.H.G. Backus, C.A. de Lange, N.P.C. Westwood e M.H.M. Janssen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, ‘Magnetic bottle’ spectrometer as a versatile tool for laser photoelectron spectroscopy, **112**, 1-3, p. 151-162, 2000;
- [54]: R.N. Compton e JohnC. Miller, Marcel Dekker, New York ,Laser Applications in Physical Chemistry, 1989
- [55]: S.W. Allendorf, D.J. Leahy, D.C. Jacobs e R.N. Zare, *Journal of Physssical Chemistry*, High resolution energy- and angle-resolved photoelectron spectroscopy of NO: Partial wave decomposition of the ionization continuum, **91**, 4, p. 2216-2235, 1989;
- [56]: B. G. Koenders, D. M. Wieringa, K. E. Drabe e C. A. De Lange, *Chemical Physics*, A photoelectron spectroscopic study of low-lying Rydberg states in molecular chlorine using multiphoton ionisation, **118**, 1, p. 113-121, 1987;
- [57]: S. T. Pratt, P. M. Dehmer e J. L. Dehmer, *Journal of Chemical Physics*, Photoelectron spectroscopy from the A 1Au state of acetylene: The bending vibrations of C₂H₂ X²llu, **95**, 9, p. 6238-6248, 1991;
- [58]: Stephane Guizard, Paris-11 Univ., 91 - Orsay (France), Effet Zeeman dans les etats de Rydberg de NO, sondes par ionisation multiphotonique resonnante, 1990
- [59]: Bengt Edlén , *Metrologia*, The Refractive Index of Air, **2**, 2, p. 71-80, 1966;
- [60]: W. L. Smith, *Proc. Roy Soc. A.*, The absorption spectre of diacetylene in the vacuum ultraviolet, **300**, p. 519-433, 1967;
- [61]: Toshio Nakayama e K. Watanabe, *Journal of Chemical Physics*, Absorption and Photoionization Coefficients of Acetylene, Propyne, and 1-Butyne, **40**, 2, p. 558-561, 1964;
- [62]: Gerhard Herzberg, Van Nostrand Reinhold Company, *Molecular Spectra and Molecular*

Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, 1966

- [63]: R.S. Mulliken, *Int. J. Quant. Chem.*, Criteria for the Construction of Good Self-Consistent-Field Molecular Orbital Wave Functions, and the Significance of LCAO-MO Population Analysis, **1**, 1967;
- [64]: Fabrice Laruelle, Sverine Boy-Pronne, Dolores Gauyacq e Jacques Livin, *Journal of Physical Chemistry A*, Revisiting Mulliken's Concepts about Rydberg States and Rydberg–Valence Interactions from Large-Scale Ab Initio Calculations on the Acetylene Molecule, **113**, 47, p. 13210–13220, (2009);
- [65]: A. Campos, S. Boyé, S. Douin, C. Fellows, J. H. Fillion, N. Shafizadeh, and D. Gauyacq, *Journal of Physical Chemistry A*, The 5s–4d Rydberg States of C₂H₂ and C₂D₂ Studied by Resonant Multiphoton Ionization and Synchrotron Radiation: Structure and Stability, **105**, 40, p. 9104–9110, 2001;
- [66]: C. Baker e D. W. Turner, *Proceedings of the Royal Society of London*, High Resolution Molecular Photoelectron Spectroscopy. III. Acetylenes and Aza-Acetylenes, **308**, 1492, p. 19-37, 1968;
- [67]: Lennart Minnhagen, *Journal Optical Society of America*, Spectrum and the energy levels of neutral argon, Ar I, **63**, 10, p. 1185-1198, 1973;
- [68]: F. M. Flasar, R. K. Achterberg, B. J. Conrath, P. J. Gierasch, V. G. Kunde, C. A. Nixon, G. L. Bjoraker, D. E. Jennings, P. N. Romani, A. A. Simon-Miller, B. Bézard, A. Coustenis, P. G. J. Irwin, N. A. Teanby, J. Brasunas, J. C. Pearl, M. E. Segura, R. C. Carlson, A. Mamoutkine, P. J. Schinder, A. Barucci, R. Courtin, T. Fouchet, D. Gautier, E. Lellouch, A. Marten, R. Prangé, S. Vinatier, D. F. Strobel, S. B. Calcutt, P. L. Read, F. W. Taylor, N. Bowles, R. E. Samuelson, G. S. Orton, L. J. Spilker, T. C. Owen, J. R. Spencer, M. R. Showalter, C. Ferrari, M. M. Abbas, F. Raulin, S. Edgington, P. Ade, and E. H. Wishnow, *Science*, Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition, **308**, 5724, p. 975 - 978, 2005;
- [69]: Hébrard, E.; Dobrijevic, M.; Carrasco, N.; Pernot, P.; Bergeat, A.; Hickson, K.; Canosa, A.; Le Picard, S.; Sims, I. R., *Journal of Chemical Physics A*, How Measurements of Rate Coefficients at Low Temperature Increase the Predictivity of Photochemical Models of Titan's Atmosphere, **113**, 42, p. 11227–11237, 2009;
- [70]: C. Romanzin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan, E. Hébrard, A. Jolly, F. Raulin, S. Boyé-Péronne, S. Douin e D. Gauyacq, *Advances in Space Research*, Methane photochemistry: A brief review in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations, **36**, 2, p. 258-267, 2005;
- [71]: James C. Person, *Journal of Chemical Physics*, Isotope Effect in the Photoionization Efficiency for Benzene, **43**, 7, p. 2553-2556, 1965;
- [72]: J. C. Person e P. P. Nicole, *Journal of Chemical Physics*, Isotope Effects in the Photoionization Yields and the Absorption Cross Sections for Ethylene and n-Butane, **49**, 12, p. 5421-5427, 1968;
- [73]: J. C. Person e P. P. Nicole, *Journal of Chemical Physics*, Isotope Effects in the Photoionization Yields and the Absorption Cross Sections for Acetylene, Propyne, and Propene, **53**, 5, p. 1767-1774, 1970;
- [74]: J. C. Person e P. P. Nicole, *Journal of Chemical Physics*, Isotope Effects in the Photoionization Yields and in the Absorption Cross Sections for Methanol, Ethanol, Methyl Bromide, and Ethyl Bromide, **55**, 7, p. 3390-3398, 1971;
- [75]: E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, D. M. P. Holland, D. A. Shaw e M. A. Hayes, *Chemical Physics*, A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of C₆H₆ and C₆D₆, **229**, 1, p. 107-123, 1998;
- [76]: Jason C. Robinson, Niels E. Sveum e Daniel M. Neumark, *Journal of Chemical Physics*, Determination of absolute photoionization cross sections for vinyl and propargyl radicals, **119**, 11, p. 5311-5315, 2003;

- [77]: Niels E. Sveum, Scott J. Goncher e Daniel M. Neumark, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Determination of absolute photoionization cross sections of the phenyl radical, **8**, 5, p. 592 - 598, 2006;
- [78]: B. L. FitzPatrick, M. Maienschein-Cline, and L. J. Butler, S.-H. Lee e J. J. Lin, *Journal of Chemical Physics*, Determining the Partial Photoionization Cross-Sections of Ethyl Radicals, **111**, 49, p. 12417–12422, 2007;
- [79]: Daniel W. Kohn, Horst Clauberg e Peter Chen, *Review of Scientific Instruments*, Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion, **63**, 8, p. 4003-4005, 1992;
- [80]: W. A. Chupka e Chava Lifshitz, *Journal of Chemical Physics*, Photoionization of CH₃; Heat of Formation of CH₂, **48**, 3, p. 1109-1115, 1968;
- [81]: T. Schübler, H.-J. Deyerl, S. Dümmler, I. Fischer, C. Alcaraz e M. Elhanine, *Journal of Chemical Physics*, The vacuum ultraviolet photochemistry of the allyl radical investigated using synchrotron radiation, **118**, 20, p. 9077-9080, 2003;
- [82]: T. Schübler, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz e I. Fischer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, The VUV photochemistry of radicals: C₃H₃ and C₂H₅, **7**, 5, p. 819 - 825, 2005;
- [83]: R. Flesch, M. C. Schürmann, J. Plenge, M. Hunnekühl, H. Meiss, M. Bischof e E. Rühl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Absolute photoionization cross sections of the primary photofragments of chlorine dioxide and dichlorine monoxide, **1**, 24, p. 5423 - 5428, 1999;
- [84]: R. Flesch, J. Plenge, S. Kühl, M. Klusmann e E. Rühl, *Journal of Chemical Physics*, Photoionization of the primary photoproducts of A(2 Π)-excited ClO, **117**, 21, p. 9663-9670, 2002;
- [85]: Stefan Willitsch, John M. Dyke e Frédéric Merkt, *Helvetica Chimica Acta*, Generation and High-Resolution Photoelectron Spectroscopy of Small Organic Radicals in Cold Supersonic Expansions, **86**, 4, p. 1152-1166, 2003;
- [86]: E. Hébrard, M. Dobrijevic, Y. Bénilan e F. Raulin, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: A review, **7**, 4, p. 211-230, 2006;
- [87]: Craig A. Taatjes, David L. Osborn, Talitha M. Selby and Giovanni Meloni, Haiyan Fan e Stephen T. Pratt, *Journal of Chemical Physics*, Absolute Photoionization Cross-Section of the Methyl Radical, **112**, 39, p. 9336–9343, 2008;
- [88]: Terrill A. Cool, Juan Wang, Koichi Nakajima, Craig A. Taatjes e Andrew McIlroy, *International Journal of Mass Spectrometry*, Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion, **247**, 1-3, p. 18-27, 2005;
- [89]: Juan Wang, Bin Yang, Terrill A. Cool, Nils Hansen e Tina Kasper, *International Journal of Mass Spectrometry*, Near-threshold absolute photoionization cross-sections of some reaction intermediates in combustion, **269**, 3, p. 210-220, 2008;
- [90]: J. Berkowitz, C. H. Batson e G. L. Goodman, *Physical Review A*, Photoionization of atomic iodine and atomic tellurium, **24**, p. 149–160, 1981;
- [91]: N. Carrasco, O. Dutuit, R. Thissen, M. Banaszekiewicz e P. Pernot, *Planetary and Space Science*, Uncertainty analysis of bimolecular reactions in Titan ionosphere chemistry model, **55**, 1-2, 141-157, 2007;
- [92]: M. Dobrijevic, E. Hébrard, S. Plessis, N. Carrasco, P. Pernot e M. Bruno-Claeys, *Advances in Space Research*, Comparison of methods for the determination of key reactions in chemical systems: Application to Titan's atmosphere, **45**, 1, p. 77-91, 2010;
- [93]: Flaviano Oliveira Silvério; Luiz Cláudio Almeida Barbosa e Dorila Piló-Veloso, *Química Nova*, A pirólise como técnica analítica, **31**, 6, p. 1543-1552, 2008;
- [94]: K. Watanabe, *Journal of Chemical Physics*, Photoionization and Total Absorption Cross Section of Gases. I. Ionization Potentials of Several Molecules. Cross Sections of NH₃ and NO, **22**, 9, p. 1564-1570, 1954;

- [95]: T. J. Xia, T. S. Chien, C. Y. Robert Wu e D. L. Judge, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Photoabsorption and photoionization cross sections of NH₃, PH₃, H₂S, C₂H₂, and C₂H₄ in the VUV region, **45**, 2, p. 77-91, 1991;
- [96]: K. Watanabe, Frederick M. Matsunaga e Hajime Sakai, *Applied Optics*, Absorption Coefficient and Photoionization Yield of NO in the Region 580–1350 Å, **6**, 3, p. 391–396, 1967;
- [97]: K. Watanabe, Frederick M. Matsunaga e Hajime Sakai, *Applied Optics*, Absorptions coefficient and photoionization yield of NO in the region 580-1350 A: Erratum, **6**, 7, p. 1220-1220, 1967;
- [98]: Phil Gregory, *Cambridge University Press*, Bayesian Logical Data Analysis for the Physical Sciences, 2005;
- [99]: D. S. Silva, Oxford University Press, USA, Data Analysis: A Bayesian Tutorial (Oxford Science Publications), 1996;
- [100]: Taichang Zhang, Jing Wang, Tao Yuan, Xin Hong, Lidong Zhang e Fei Qi, *Journal of Chemical Physics A*, Pyrolysis of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE). 1. Experimental Study with Molecular-Beam Mass Spectrometry and Tunable Synchrotron VUV Photoionization, **112**, 42, p. 10487–10494, 2008;
- [101]: P. K. Huber e G Herzberg, *Van Nostrand Reinhold Co.*, Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules., 1979
- [102]: Laurent Nahon, Christian Alcaraz, Jean-Louis Marlats, Bruno Lagarde, François Polack, Roland Thissen, Didier Lepère e Kenji Ito, *Review of Scientific Instruments*, Very high spectral resolution obtained with SU5: A vacuum ultraviolet undulator-based beamline at Super-ACO, **72**, 2, p. 1320-1319, 2001;
- [103]: O. Marcouille, P. Brunelle, O. Chubar, F. Marteau, M. Massal, L. Nahon, K. Tavakoli, J. Veteran e J.-M. Filhol, *AIP Conference Proceedings*, Design, Construction and Magnetic Measurements of the HU640 (OPHELIE2) Undulator dedicated to the DESIRS VUV Beamline at SOLEIL, **879**, 1, p. 11-314, 2007;
- [104]: B. Mercier, M. Compin, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit e L. Nahon, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Experimental and theoretical study of a differentially pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the vacuum ultraviolet photon energy range, **18**, 5, p. 2533-2541, 2000;
- [105]: M. Richard-Viard, A. Delboulbé e M. Vervloet, *Chemical Physics*, Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities: application to N₂O⁺ ions in the Franck-Condon gap and to small ionic water clusters, **209**, 2-3, p. 159-167, 1996;
- [106]: Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, Chris J. Harding, Elisabeth A. Mikajlo e Ivan Powis, *Review of Scientific Instruments*, A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies, **76**, 5, p. 053302, 2005;
- [107]: Gustavo A. Garcia, Héroïse Soldi-Lose Laurent Nahon, *Review of Scientific Instruments*, A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation, **80**, 2, p. 023102, 2009;
- [108]: Ivan Powis, Wiley: New York, Tomas Baer e Cheuk-Yiu Ng, High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies, 1995
- [109]: Tomas Baer, *International Journal of Mass Spectrometry*, Ion dissociation dynamics and thermochemistry by photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy, **200**, 1-3, p. 443-457, 2000;
- [110]: Thomas A. Carlson, Patrick Gerard, Manfred O. Krause, Grant Von Wald, James W. Taylor e Frederick A. Grimm, *Journal of Chemical Physics*, Autoionization between the ionization thresholds for the 2Π_{3/2} and 2Π_{1/2} states of HI⁺, **84**, 9, 4755-4759, 1986;
- [111]: Jen-Han Wang, Kopin Liu, Zhiyuan Min, Hongmei Su, Richard Bersohn, Jack Preses e John

- Z. Larese, *Journal of Chemical Physics*, Vacuum ultraviolet photochemistry of CH₄ and isotopomers. II. Product channel fields and absorption spectra, **113**, 10, p. 4146-4152, 2000;
- [112]: Terry N. Olney, Glyn Cooper e C. E. Brion, *Chemical Physics*, Quantitative studies of the photoabsorption (4.5–488 eV) and photoionization (9–59.5 eV) of methyl iodide using dipole electron impact techniques, **232**, 1-2, p. 211-237, 1998;
- [113]: Arps, J.H.; Chen, C.H.; McCann, M.P. e Datskou, I., *Applied Spectroscopy*, Ionization of Organic Molecules Using Coherent Vacuum Ultraviolet Light, **43**, 7, p. 1211-1214, 1989;
- [114]: BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP & OIML, Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method, 2008, documentação técnica
- [115]: James A. Myer e James A. R. Samson, *Journal of Chemical Physics*, Absorption Cross Section and Photoionization Yield of I₂ between 1050 and 2200 Å, **52**, 2, p. 716-718, 1970;
- [116]: F Merkt, A Osterwalder, R Seiler, R Signorell, H Palm, H Schmutz e R Gunzinger, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, High Rydberg states of argon: Stark effect and field-ionization properties, **31**, 8, p. 1705, 1998;
- [117]: A. J. C. Nickolson, Ed.; *Univ. Park Press: Baltimore, M*, Recent Developments in Mass Spectrometry, 1970;
- [118]: Bilin P. Tsai, Arthur S. Werner e Tomas Baer, *Journal of Chemical Physics*, A photoion-photoelectron coincidence (PIPECO) study of fragmentation rates and kinetic energy release in energy selected metastable ions, **63**, 10, p. 4384-4392, 1975;
- [119]: Donald M. Mintz e Tomas Baer, *Journal of Chemical Physics*, Kinetic energy release distributions for the dissociation of internal energy selected CH₃I⁺ and CD₃I⁺ ions, **65**, 6, p. 2407-2415, 1976;
- [120]: John C. Traeger e Russell G. McLoughlin, *Journal of the American Chemical Society*, Absolute heats of formation for gas-phase cations, **103**, 13, p. 3647–3652, 1981;
- [121]: P. Botschwina, J. Flesch e W. Meyer, *Chemical Physics*, Spectroscopic properties of the methyl radical calculated from UHF SCEP wavefunctions, **74**, 3, p. 321-338, 1983;
- [122]: A. T. J. B. Eppink e D. H. Parker, *Journal of Chemical Physics*, Energy partitioning following photodissociation of methyl iodide in the A band: A velocity mapping study, **110**, 2, p. 832-844, 1999;
- [123]: F. Aguirre e S. T. Pratt, *Journal of Chemical Physics*, Photoionization of vibrationally hot CH₃ and CF₃, **122**, 23, p. 234303, 2005;
- [124]: F. Robicheaux e Chris H. Greene, *Physical Review A*, Regularities in calculated photoionization cross sections for the halogens, **46**, 7, p. 3821–3833, 1992;
- [125]: A. M. Schulenburg, Ch. Alcaraz, G. Grassi e F. Merkt, *Journal of Chemical Physics*, Rovibrational photoionization dynamics of methyl and its isotopomers studied by high-resolution photoionization and photoelectron spectroscopy, **125**, 10, p. 104310, 2006;