

Medidas e análise de espectroscopia de fotoelétrons em amostras aquosas

DINIZ, GABRIEL S. (INPE) * DA SILVA, ÁDERSON. M. (UNB)

MEDINA, ALINE (UFBA)

GILARDONI, CARMEM (UNB)

MARINHO, RICARDO DOS R.T. (UFBA)

NAVES DE BRITO, ARNALDO (UNICAMP)

MOCELLIN, ALEXANDRA (UNB)

Universidade de Brasília

Resumo

Espectroscopia eletrônica é o estudo da absorção de radiação eletromagnética por matéria. Através do entendimento desse processo é possível descrever propriedades da matéria como, tamanho, forma, arranjo molecular, estrutura eletrônica, entre outras. Utilizamos essa técnica em amostras líquidas, com um equipamento modificado que possibilitou essa análise. Durante o projeto, analisamos soluções de tiosulfato de sódio em concentração de 1.5 M por espectroscopia de fotoelétrons. Foram analisados espectros medidos em 2012 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS em Campinas-SP, na faixa espectral de 190-690 eV. Os espectros foram obtidos pelo espectrômetro de elétrons VG Scienta 4000 e foram manipulados computacionalmente através do programa IGOR Pro, versão 4.09. A análise computacional consistiu em uma preparação dos espectros medidos. Posteriormente foram analisadas, de forma análoga, medidas feitas em abril de 2013 com diferentes polarizações da luz incidente. Os espectros medidos tinham quatro picos; dois picos representando os elétrons do enxofre ligado somente ao outro enxofre e os outros dois representando elétrons do enxofre ligado aos três oxigênios. Como esperado, a energia cinética dos elétrons saídos do enxofre ligado aos oxigênios é menor, revelando uma maior energia de ligação, porque o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre. O experimento mostra o sucesso das modificações feitas no equipamento para analisar amostras aquosas abrindo precedentes para futuras análises estruturais. Apesar de serem vários os detalhes essenciais para permitir que a amostra líquida fosse analisada foi possível manter condições de medida quase ininterruptas durante todo o tempo de luz no laboratório.

Palavras-chave: Espectroscopia, elétrons, líquida.

*gdiniz93@gmail.com

I. INTRODUÇÃO

Espectroscopia eletrônica é uma técnica que permite obter informações acerca da estrutura do material através da análise da energia de emissão de seus elétrons. A equação (1), a equação do efeito fotoelétrico, demonstra o funcionamento de ejeção de elétrons seja da camada de valência ou do caroço (camadas mais internas) e é nesse princípio que se baseia a técnica PES (do inglês PhotoElectron Spectroscopy). Nesse método a energia cinética do elétron ejetado é igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron:

$$E_{cin} = h\nu - E_{lig} \quad (1)$$

Essa emissão é realizada por consequência de uma excitação do átomo ou molécula através da incidência de radiação. A emissão é a forma de relaxação do átomo para este voltar para seu estado inicial, não-excitado. Dentre as várias formas de relaxação que podem ocorrer estão aquelas que envolvem a ejeção de um ou mais elétrons ou a emissão de fótons.

A fotoionização consiste na retirada direta de um elétron da camada de valência ou do caroço pelo fóton incidente. A fotoionização indireta consiste na emissão de elétrons Auger. Essa emissão por sua vez é base da técnica AES (Auger Electron Spectroscopy). No processo de emissão Auger o elétron emitido é resultado de transições de energia secundárias através de decaimentos do elétron excitado para vacâncias livres, o que acarreta na liberação de energia do átomo, que pode ser na forma de fótons ou transferindo essa energia para outro elétron que será liberado com a energia de ligação, esse sendo o elétron Auger.

Neste trabalho foi feita a análise de dados da amostra aquosa de tiosulfato de sódio em concentração de 1.5 M obtidos no experimento realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron -LNLS nos anos de 2012 e 2013. Realizou-se a análise dos

dados através de softwares computacionais com o objetivo de refinar os dados e os espectros para as conclusões finais do trabalho.

II. EXPERIMENTO

A radiação síncrotron é emitida quando partículas carregadas, movendo-se com velocidade relativística, são submetidas à aceleração centrípeta [4]. A produção de luz síncrotron é devido a um sistema composto de:

- 1 Uma fonte de elétrons
- 2 Um sistema primário de aceleração do feixe de elétrons
- 3 Um anel de armazenamento
- 4 Uma saída do sistema que guie a radiação para o experimento

O anel de armazenamento é um acelerador que mantém os elétrons em velocidade relativística, apesar da órbita fechada, utilizando vários ímãs. A corrente de elétrons no anel de armazenamento tem uma vida útil de algumas horas e depois de um período precisa ser recarregada. No anel de armazenamento, em seus segmentos retos, estão localizados conjuntos de ímãs que forçam os elétrons em sua trajetória. Esses ímãs podem ser do tipo dipolo ou um conjunto deles sendo eles os “unduladores” e os “wigglers”, [4,6]. As duas espécies se diferem na magnitude dos campos magnéticos regidos pelo parâmetro k :

$$k = \frac{\alpha}{1/\gamma} \approx 0.934 B_0 \lambda_0 \quad (2)$$

Sendo α , o ângulo de máxima deflexão; $1/\gamma$ o ângulo de abertura natural; B_0 a amplitude do campo magnético; λ_0 o comprimento periódico do conjunto de ímãs, em centímetros. O parâmetro k muito maior que 1 define os “wigglers” que

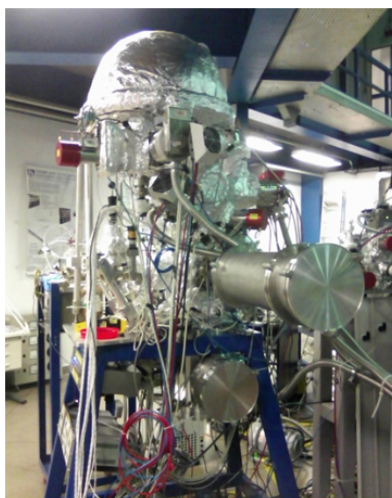


Figura 1: *Espectrômetro de elétrons acoplado a câmara experimental e à fonte de luz síncrotron.*

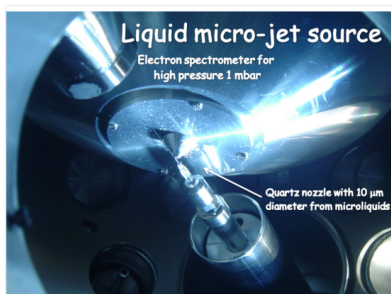


Figura 2: *Interior do aparato, onde podemos ver a entrada do espectrômetro cônica na parte de cima e o jato líquido.*

contribuem separadamente como a soma de suas intensidades. Se k for menor ou igual a 1, definem-se os “undulators” e esses somam coerentemente. A Figura 1 mostra a câmara experimental com o espectrômetro de elétrons que utilizamos nas medidas.

A câmara experimental é composta pelo analisador de elétrons, pela entrada da fonte de luz síncrotron, pela entrada da amostra e pelas armadilhas de nitrogênio líquido e as bombas de vácuo. Como a amostra é líquida a única forma de se manter a câmara experimental em vácuo é utilizar a técnica microjato para colocar a amostra dentro da câmara. O microjato também é importante para a visualização do espectro de líquidos com boa

resolução, pois ao ser bombardeado para dentro do equipamento, se não se utilizasse o microjato, um vapor seria formado ao seu redor devido ao vácuo, impossibilitando a análise devido a possíveis ionizações do vapor e às colisões entre os elétrons da amostra e o seu vapor. Na parte central do aparato está a câmara de interação, onde a luz síncrotron encontra o microjato, como mostra a Figura 2. O microjato após interagir com a luz é armazenado na forma de gelo na armadilha de nitrogênio líquido para manter o vácuo necessário na câmara de medidas.

Para funcionamento das bombas de vácuo, utilizou-se quatro reservatórios de Nitrogênio líquido no resfriamento dos instrumentos, Figura 3.

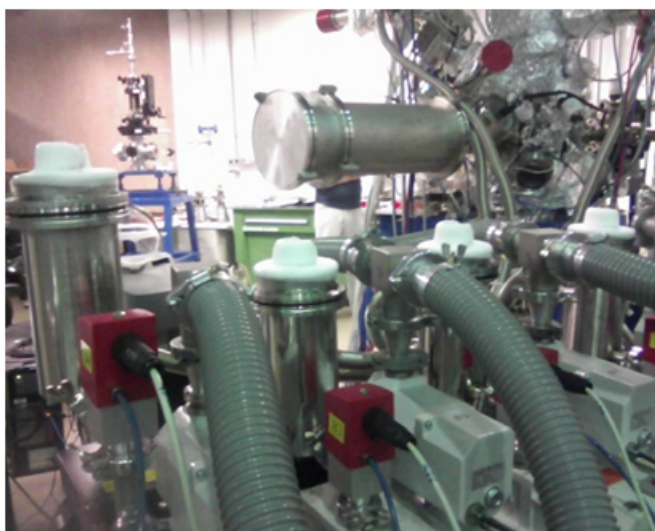


Figura 3: Reservatórios de nitrogênio líquido.

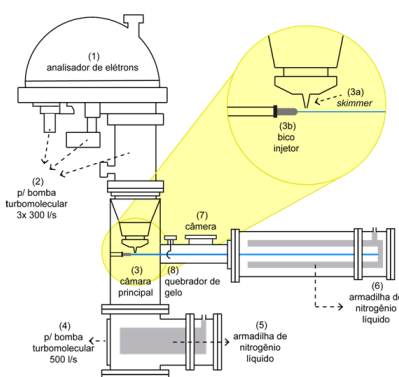


Figura 4: Aparato experimental para a espectroscopia de elétrons em líquidos: (1) analisador de elétrons Scienta R4000, (2,4) sistema de bombeamento com bombas turbo, (3) câmara principal de medidas, (3a) skimmer que auxilia no bombeamento diferencial, (3b) bico injetor de quartzo, (5) armadilha de nitrogênio líquido que funciona como uma bomba criogênica, (6) armadilha de nitrogênio líquido que funciona como bomba criogênica e armazena o líquido congelado após as medidas, (7) câmara de monitoramento do perfil de gelo, (8) quebrador de gelo. Retirado da Ref. [7].

Depois de passar pela câmara de interação, os elétrons ejetados da amostra são atraídos para o analisador através de campos eletrostáticos. Somente os elétrons com a energia cinética dentro do intervalo escolhido para as medidas são medidos. Os elétrons que passam através do hemisfério geram vários elétrons secundários em um multiplicador e finalmente são registrados como um sinal luminoso numa câmara CCD. Para melhor

visualização segue um esquema do analisador de elétrons na Figura 4.

A preparação da amostra foi feita no laboratório químico dentro do LNLS. Primeiramente, a amostra precisa ser pesada ou medida, para obter-se a concentração correta e depois misturada com água milli-Q. Um processo de filtragem da amostra é necessário para se evitar o entupimento do microjato que tem apenas 15 μm . Posteriormente,

passa-se amostra por um aparelho de ultrassom para a retirada das bolhas de ar que prejudicam o funcionamento da bomba HPLC que bombeia o líquido para dentro da câmara experimental através do microjato. Antes de passar a amostra pelo espectrômetro, o mesmo foi calibrado usando uma solução de água+NaCl numa concentração fisiológica.

III. TRATAMENTO DE DADOS

O espectrômetro Scienta registra os espectros em arquivos que são lidos e trabalhados com o software IGOR PRO 4.09, [5]. Os dados iniciais são espectros da intensidade de elétrons pela sua energia cinética, como na Figura 5.

Posteriormente, todos os gráficos obtidos são ajustados para a mesma energia em uma mesma escala, utilizando a função scale-spectrum, para só então somar os espectros obtendo como resultado um gráfico mais suave, com melhor estatística de contagens, como o da Figura 6.

Após a soma seguiu-se a análise dos espectros com a retirada do background e com a análise final.

IV. ANÁLISE DE DADOS

A análise de espectros de fotoelétrons em amostras gasosas foi recentemente publicada, Ref. [2], e mostram um padrão oscilatório, no gráfico da razão entre as intensidades registradas das moléculas estudadas em função da energia do fóton. Essas oscilações são interpretadas como uma modulação ‘tipo’-EXAFS da seção de choque de fotoionização que é dominada pelo retro espalhamento dos elétrons pelos átomos vizinhos. O objetivo desse trabalho é verificar se esse mesmo fenômeno se aplica a amostras em solução. A molécula esco-

lhida foi o $S_2O_3^{-2}$ que surge da dissociação do tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) em água ($2Na^+$ e $S_2O_3^{-2}$), conforme pode ser observado na Figura 7. Para isso, gravamos diversos espectros de fotoelétrons, como o da figura 4.19, na borda S2p na região de 190 a 670 eV. Construímos um gráfico da razão da área dos picos (SO_3/SS) versus a energia dos fótons, onde a área de um dado pico é a soma das componentes S2p1/2 e S2p3/2 referentes a um enxofre.

Na figura 6 apresentamos o espectro de fotoelétrons da borda S2p da solução aquosa de tiosulfato de sódio com energia de fótons de 195 eV. Os dois picos S2p foram ajustados com a convolução de uma Gaussiana e uma Lorentziana, onde o tempo de vida do estado é fixado aos valores da fase gasosa encontrados na literatura (S2p – 70 meV) [88]. A largura da Gaussiana estava livre para variar, no entanto, cada pico de um dado dupletto foi forçado a apresentar o mesmo valor de largura. Também fixou-se a distância entre os dubletos e a distância entre as componentes S2p1/2 e S2p3/2 de cada dupletto. Ainda na figura 6, observa-se que os dois dubletos que surgem no espectro são referentes aos dois enxofres do grupo S– SO_3 presentes na solução aquosa. O dupletto com energia de ligação mais alta está associado ao enxofre ligado aos oxigênios que têm maior eletronegatividade. Por sua vez, o enxofre isolado, ligado ao outro enxofre, possui a energia de ligação mais baixa. Este último pode fazer ligações de hidrogênio, o que pode aumentar a largura do pico comparado ao do SO_3 devido a um número variado de coordenações possíveis da molécula.

Observou-se as oscilações e que elas tendem a se estabilizar em torno da razão igual a 1, e as amplitudes das oscilações diminuem assintoticamente com o aumento da energia dos fótons incidentes. Isso significa que a seção de choque de fotoionização não é constante, mas depende da energia do fóton incidente. Modelos teóricos estão sendo

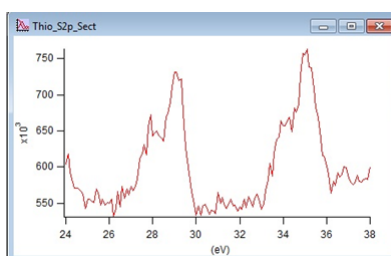


Figura 5: Espectro obtido dos dados brutos.

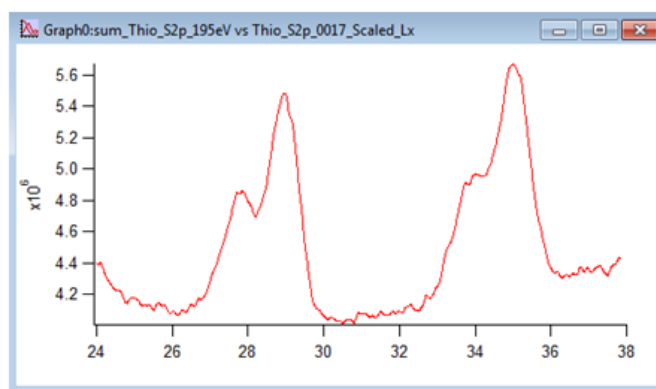


Figura 6: Espectro obtido dos dados brutos.

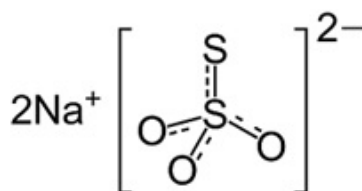


Figura 7: Molécula de Tiosulfato de Sódio.

desenvolvidos para melhor interpretar os resultados obtidos.

V. CONCLUSÃO

O trabalho com amostras aquosas é complexo. Porém, com os avanços tecnológicos mostramos que é possível o estudo de amostras líquidas

usando-se espectroscopia de fotoelétrons. A espectroscopia de fotoelétrons em amostras aquosas abre precedente para o entendimento da relação soluto e solvente. A observação do mesmo fenômeno em amostras gasosas e aquosas permite pensar em uma causa semelhante, oferecendo uma nova forma de abordar os problemas acerca das anomalias presentes no comportamento da água.

REFERÊNCIAS

- [1] Dass, C. “Fundamentals of contemporary mass spectrometry”.
- [2] J. Söderström, N. Mårtensson, O. Travnikova, M. Patanen, C. Miron, L. J. Sæthre, K. J. Børve, J.J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, T. D. Thomas, and S. Svensson. Phys. Rev. Lett.108:193005, 2012.
- [3] Laboratório Nacional de Luz Síncroton. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/>.
- [4] Ottosson, N. “Aqueous Solution as seen through an electron spectrometer”.
- [5] VGScienta.Disponível em: <http://www.vgscienta.com/productlist.aspx?MID=22>.
- [6] Weber, R. “Experimental method and equipment on electron spectroscopy applied at liquids”.
- [7] da Silva, A. M. “ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE VÁCUO EM SOLUÇÕES AQUOSAS”, Tese de Doutorado, 2014, Universidade de Brasília, Instituto de Física.