
Progowa spektroskopia fotoelektronowa cząsteczek

Mariusz Zubek*

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Streszczenie. Spektroskopia fotoelektronowa stosowana jest w badaniach struktury i dynamiki zewnętrznych i wewnętrznych powłok elektronowych atomów, cząsteczek oraz klastrow w fazie gazowej. W artykule przedstawiono progową spektroskopię fotoelektronową, w której rejestruje się fotoelektrony z prawie zerową energią kinetyczną. Zilustrowano ją omawiając progowe widma fotoelektronowe cząsteczek azotu i furanu otrzymane w pomiarach z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Widma te wskazują na znaczny udział stanów autojonizacyjnych w procesach fotojonizacji progowej.

Słowa kluczowe: spektroskopia fotoelektronowa, struktura elektronowa, spektrometr fotoelektronowy, fotojonizacja progowa, stany autojonizacyjne

Abstract. Photoelectron spectroscopy is applied to investigate electronic structure and electron dynamics in outer and inner shells of atoms, molecules and clusters in the gas phase. The article presents threshold photoelectron spectroscopy is presented, in which photoelectrons with near zero kinetic energy are detected. It is illustrated by describing the photoelectron spectra of nitrogen and furan obtained in the measurements using synchrotron radiation. These spectra show significant contributions of the autoionizing states to the processes of threshold photoionization.

Keywords: photoelectron spectroscopy, electronic structure, photoelectron spectrometer, threshold photoionization, autoionizing states

1. Wstęp

Spektroskopia fotoelektronowa jest jedną z nowszych dziedzin spektroskopii atomowej i molekularnej, rozwijającą się od początku lat 60. XX w. i jest uznawana za szczególnie przydatną w badaniach struktury i dynamiki elektronowej cząsteczek wieloatomowych w fazie gazowej [1, 2, 3]. W pomiarach widm fotoelektronowych, monochromatyczne promieniowanie nadfioletowe lub rentgenowskie padające ze źródła na próbkę wywołuje jonizację atomów lub cząsteczek. Jednokrotna ich jonizacja prowadzi do powstania jonu dodatniego w określonym stanie rowibronowym i fotoelektronu o dobrze określonej energii kinetycznej. Jako promieniowanie monochromatyczne powodujące jonizację wykorzystuje się linie rezonansowe gazów szlachetnych, np. He I i He II oraz linie rentgenowskie Mg K_{α} i Al K_{α} [4]. Jednak źródłem dającym podstawy do najbardziej wszechstronnych badań spektroskopowych jest synchrotron. Widma fotoelektronowe zawierają pasma odpowiadające stanom elektronowym jonów dodatnich. Kształt i struktura oscylacyjna pasm zależy od udziału orbitalu, z którego emitowany jest fotoelektron, w wiązaniach molekularnych cząsteczki. Wyniki badań fotojonizacyjnych odgrywają ważną rolę w astrofizyce, fizyce plazmy, chemii i biologii oraz w inżynierii materiałowej.

Wiązka fotonów o energii $h\nu$ w procesie fotojonizacji wywołuje emisję fotoelektronu o energii kinetycznej E_{kin}

$$E_{kin} = h\nu - E_j - E_{osc} - E_{rot}, \quad (1)$$

gdzie E_j jest energią jonizacji, a E_{osc} i E_{rot} to odpowiednio energia oscylacyjna i rotacyjna powstającego jonu dodatniego. Energię kinetyczną emitowanych fotoelektronów mierzy się za pomocą spektrometrów fotoelektronowych, których zasadniczą częścią jest analizator elektronów. Ponieważ energia padających fotonów $h\nu$ jest stała, rejestrowanie elektronów o energii określonej równaniem (1) pozwala obserwować procesy fotojonizacji z orbitalu o energii E_j i utworzenia jonu dodatniego w określonym stanie elektronowym. Powstające jony dodatnie zwykle wykazują wzbudzenie oscylacyjne i rotacyjne.

W progowej spektroskopii fotoelektronowej rejestruje się fotoelektrony o niewielkiej energii kinetycznej, od kilku do kilkudziesięciu meV, które zwykle nazywa się elektronami „progowymi”. W pomiarze widma progowego energię padającego promieniowania zmienia się w sposób ciągły w wybranym zakresie i jednocześnie dokonuje się detekcji elektronów progowych. W ten sposób obserwuje się stany, dla których energia jonizacji E_j (przy danym wzbudzeniu oscylacyjnym i rotacyjnym) jest określona równaniem (1) dla $E_{kin} = 0$. Wiązkę promieniowania o energii zmieniającej się w sposób ciągły

*ORCID: 0000-0003-4114-8012

można uzyskać ze źródła promieniowania o widmie ciągłym, np. z lamp wyładowczych lub lasera barwnikowego, oraz stosując strojony monochromator optyczny [5]. Powszechnie korzysta się jednak z promieniowania synchrotronowego, które ma duże natężenie, rzędu 10^{19} fotonów na sekundę, w wąskim zakresie widmowym o szerokości $\Delta\lambda/\lambda = 0,1\%$. Co więcej, ma wysoki stopień polaryzacji oraz może być przestrajane w sposób ciągły w szerokim zakresie energii fotonów [6]. Promieniowanie synchrotronowe generowane jest w pierścieniach akumulacyjnych przez elektrony poruszające się z prędkością bliską prędkości światła, w polu magnesów zakrzywiających ich tor lub w polach wiglerów i ondulatorów umieszczonych w prostoliniowych odcinkach pierścienia.

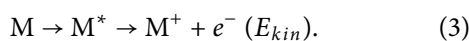
Zaletą progowej spektroskopii fotoelektronowej w porównaniu z konwencjonalną jest jej znacznie wyższa rozdzielczość energetyczna, w zasadzie ograniczona jedynie przez rozmycie energetyczne wiązki promieniowania. Ponadto cechuje ją wysoka wydajność zbierania i rejestrowania powstających elektronów progowych. Ta wysoka czułość spektroskopii progowej umożliwia wykonywanie pomiarów koincydencyjnych fotoelektron-jon TPEPICO (ang. Threshold PhotoElektron PhotoIon Coincidence) rejestrujących skorelowane pary fotoelektronów i jonów dodatnich. Tego typu pomiary są stosowane zwłaszcza w badaniach dynamiki dysocjacji jonów [7]. W jonizacji progowej szczególną rolę spełniają stany autojonizacyjne, gdyż pozwalają na rejestrowanie pasm stanów nieobserwowanych w konwencjonalnej spektroskopii fotoelektronowej [8].

2. Procesy fotojonizacyjne

W spektroskopii fotoelektronowej obserwuje się procesy fotojonizacji, które mogą zachodzić na dwóch drogach: jonizacji prostej

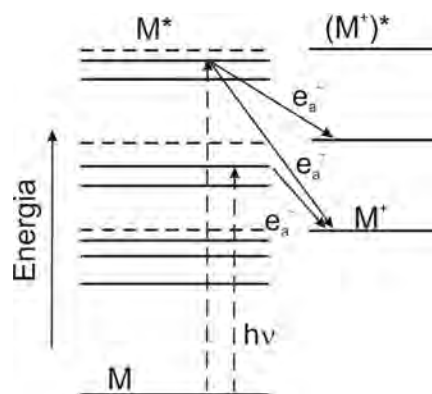


oraz jonizacji poprzez tworzenie pośrednich stanów autojonizacyjnych M^*



W jonizacji prostej (2), którą można opisać w przybliżeniu dipolowym, w wyniku absorpcji pojedynczego fotonu zachodzi proces emisji elektronu (proces jednoelektronowy). Względne natężenia linii oscylacyjnych w rejestrowanych pasmach widmowych zwykle zgodne są z czynnikami Francka–Condon dla przejść jonizacyjnych. Tak więc poziomy oscylacyjne o pomijalnie małych wartościach czynników nie będą obserwowane. W przypadku procesu (3) dochodzi do wzbudzenia cząsteczki M do stanu o wyższej energii, leżącego w kontinuum jonizacji, który następnie podlega samorzutnej autojonizacji.

Jest to proces dwuetapowy przedstawiony na rys. 1. W takim procesie natężenia linii oscylacyjnych w pasmach nie są zgodne z czynnikami Francka–Condon dla przejść jonizacyjnych. O ich natężeniu decydują tu prawdopodobieństwa przejść do i ze stanu autojonizacyjnego. Dyskretne stany autojonizacyjne oddziałują ze stanami z kontinuum jonizacyjnego i w przekroju czynnym na jonizację powstają struktury rezonansowe mające kształty maksimów, minimów lub też przybierające kształty pośrednie. Wpływ stanów autojonizacyjnych jest szczególnie dobrze widoczny w progowych widmach fotoelektronowych. Ich udział, jako stanów pośrednich w jonizacji, prowadzi do wzbudzenia wysoko leżących poziomów oscylacyjnych powstających jonów dodatnich, nie obserwowanych w konwencjonalnej spektroskopii fotoelektronowej.



Rys. 1. Schemat wzajemnego położenia stanów wzbudzonych cząsteczki M i stanów wzbudzonych jonów dodatnich M^+ . Zaznaczono wzbudzenie stanów w wyniku absorpcji fotonu i ich autojonizację z emisją e_a^- . Najniższe położone stany M i M^+ są stanami podstawowymi

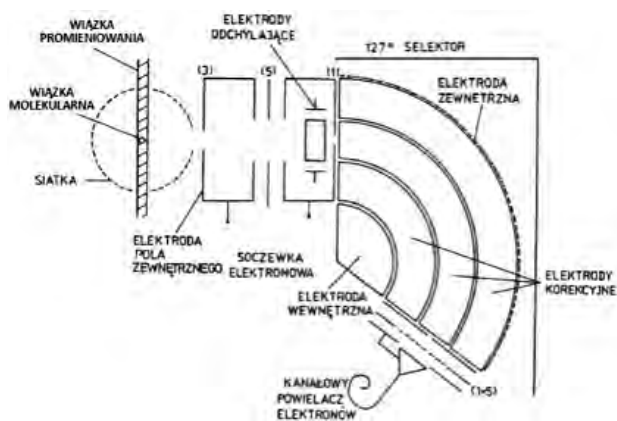
Oddziaływania korelacyjne, które tworzą oddziaływania coulombowskie pomiędzy elektronami atomu lub cząsteczki, wywołują wieloelektronowe procesy jonizacyjne. Linie satelitarne w widmach fotoelektronowych powstają w wyniku procesów dwuelektronowych, w których wraz z emisją pojedynczego elektronu następuje wzbudzenie jonu dodatniego. Inne procesy dwuelektronowe to prosta jonizacja dwukrotna dająca jednoczesną emisję dwu elektronów oraz przejścia Augera zachodzące po jonizacji, zazwyczaj z wewnętrznej powłoki elektronowej. Przedmiotem badań fotoelektronowych są ponadto efekty relaksacyjne, na przykład reorganizacji struktury elektronowej w stanie końcowym jonu. Są one wywołane emisją fotoelektronu i jednoczesną zmianą ekranowania ładunku jądra [9]. Prawdopodobieństwa powyższych procesów zależą od wielkości oddziaływania korelacyjnego.

3. Progowy spektrometr fotoelektronowy

W konwencjonalnej spektroskopii fotoelektronowej energii kinetyczną fotoelektronów (1) mierzy się najczęściej

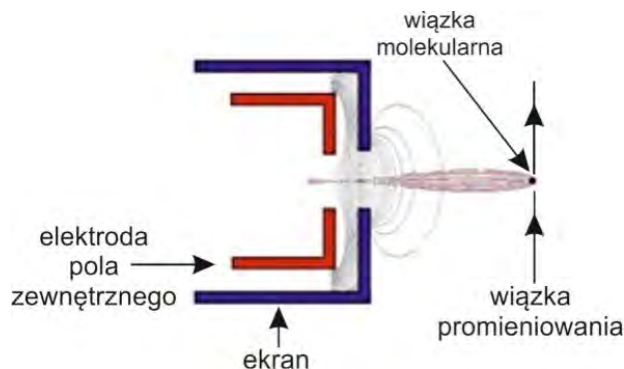
za pomocą spektrometrów wyposażonych w selektor elektronów. Selektor transmituje elektrony o energii z wąskiego zakresu o szerokości 10-50 meV, a usuwa pozostałe wchodzące do jego obszaru. Ze względu na łatwość strojenia, w spektrometrach stosuje się selektory elektrostatyczne, zwierciadlany selektor cylindryczny, selektor półsferyczny oraz 127° selektor cylindryczny [10].

W spektroskopii progowej do pomiaru widm można zastosować konwencjonalny spektrometr fotoelektronowy, nastrojony na elektrony progowe. Jednak widma ze znacznie wyższą rozdzielczością energetyczną otrzymuje się używając urządzenia o szczególnej konstrukcji przeznaczonej do zbierania i efektywnej detekcji fotoelektronów o małych energiach. Schemat takiego spektrometru, wykorzystującego metodę penetrującego pola elektrostatycznego [11], przedstawiony jest na rys. 2 [12].

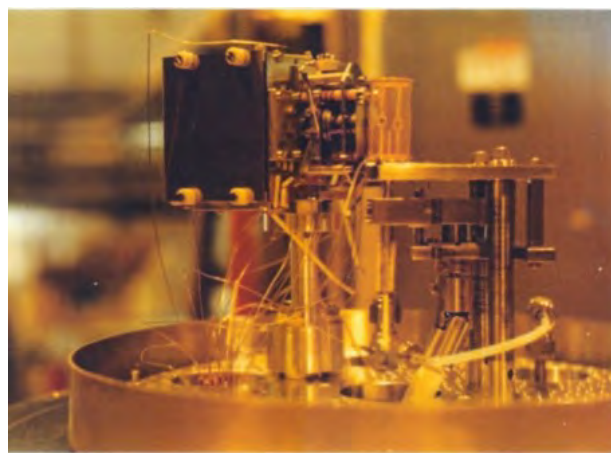


Rys. 2. Schemat progowego spektrometru fotoelektronowego wykorzystującego metodę penetrującego pola elektrostatycznego oraz 127° selektor cylindryczny [12]

Wiązka promieniowania synchrotronowego opuszczająca monochromator linii badawczej przechodzi przez centrum fotojonizacji, do którego prostopadle wprowadzana jest wiązka molekularna wytwarzana przez efuzyjny wypływ badanego gazu z rurki o średnicy 0,6 mm. Centrum fotojonizacji jest otoczone cylindryczną siatką, w której znajdują się otwory do wprowadzenia promieniowania i wyjścia fotoelektronów w kierunku selektora. W pomiarze widm progowych elektroda pola zewnętrznego jest utrzymywana na wyższym potencjale (≥ 10 V) względem cylindrycznej siatki, co powoduje penetrację słabego pola elektrycznego do centrum jonizacji. Pole to zbiera z centrum (z pełnego kąta bryłowego) fotoelektrony o małej energii (< 5 meV) i ogniskuje je w jednym punkcie [13]. Na rys. 3 przedstawiono rozkład pola elektrostatycznego (przy nieco odmiennej konfiguracji elektrod) penetrującego w kierunku centrum jonizacji oraz pokazano tory elektronów o energii 1 meV, generowanych w centrum fotojonizacji [13]. Następnie elektrony ogniskowane są przez trójelektrodową soczewkę



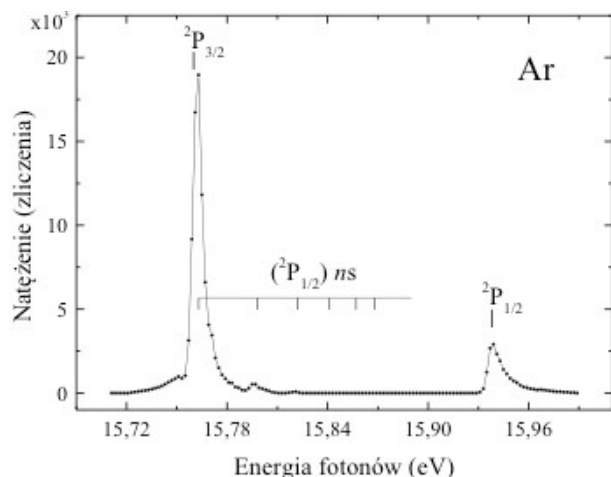
Rys. 3. Rozkład penetrującego pola elektrostatycznego oraz tory fotoelektronów o energii 1 meV wybiegające z centrum fotojonizacji [13]



Rys. 4. Progowy spektrometr fotoelektronowy, którego schemat pokazano na rys. 2

przesłonową na wejściu do 127° selektora cylindrycznego. Selektor transmituje elektrony progowe, natomiast usuwa elektrony o wyższej energii, które mogą trafić do jego wnętrza. Po opuszczeniu selektora elektrony rejestrowane są za pomocą powielacza kanałowego. Układ elektrod spektrometru (rys. 4) przymocowany jest do niewielkiego stolika, na którym widoczna jest cylindryczna siatka otaczająca centrum fotojonizacji, za nią przesłona soczewka elektronowa, a następnie 127° selektor cylindryczny.

Zdolność spektrometru do rejestrowania elektronów progowych i jednoczesnego usuwania elektronów o energiach większych od około 5 meV wykazuje się poprzez pomiar widma progowego w argonie, w pobliżu progów jonizacji $^2P_{3/2}$ (15,760 eV) i $^2P_{1/2}$ (15,937 eV) [9]. Wynik takiego pomiaru, ukazujący linie widmowe położone w pobliżu obu progów, zamieszczono na rys. 5 [14]. Pośród progów leżą rydbergowskie stany autojonizacyjne ($^2P_{1/2}$) *ns* zbiegające się do granicy jonizacji $^2P_{1/2}$ (rys. 5). W rozpadach autojonizacyjnych generują one elektrony o energiach kolejno 3, 38, 62, 81, ... meV. Na rysunku 5 wyraźnie widać, że elektrony o energiach 38 meV i 62 meV są silnie dyskryminowane, gdyż odpowiadające im piki mają niewielkie natężenia. Procesy autojonizacji kolejnych stanów rydbergowskich *ns* nie są w widmie



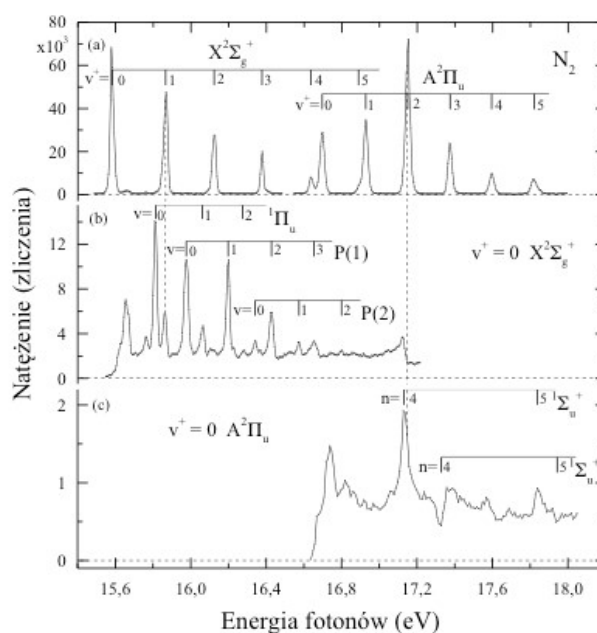
Rys. 5. Progowe widmo fotoelektronowe argonu, zmierzone w pobliżu progów jonizacji $2P_{3/2}$ i $2P_{1/2}$. Zaznaczono położenia progów jonizacji i stanów autojonizacyjnych ($2P_{1/2}$) ns [14]

widoczne; pik odpowiadający progowi $2P_{3/2}$ ma duże natężenie w porównaniu do $2P_{1/2}$, gdyż elektrony o energii 3 meV są tu rejestrowane z dużą wydajnością.

Do badania procesów progowej fotojonizacji cząsteczek używa się również innych, ciągle udoskonalanych technik pomiarowych. W jednej z nich dokonuje się pomiaru czasu przelotu elektronu z centrum fotojonizacji do detektora, który dla małych prędkości elektronów progowych jest znacznie dłuższy w porównaniu z czasem przelotu elektronów o większych energiach [15]. Wysoką rozdzielczość energetyczną (poniżej 1 meV, $0,2-4 \text{ cm}^{-1}$) uzyskuje się w spektroskopii fotoelektronowej zerowej energii kinetycznej ZEKE (ang. Zero Kinetic Energy) [16], w której fotoelektrony progowe przyspiesza się z obszaru jonizacji z pewnym opóźnieniem, liczonym od momentu ich powstania, poprzez przyłożenie impulsowego pola elektrycznego. W ten sposób elektronom o większych energiach kinetycznych umożliwia się wcześniejsze opuszczenie obszaru jonizacji. W innej metodzie impulsowej, PFI-ZEKE (ang. Pulsed Field Ionization Zero Kinetic Energy) [17], rejestruje się elektrony powstające w opóźnionej impulsowej jonizacji połowej wysoko-wzbudzonych ($n \geq 100$) stanów rydbergowskich. Położenia tych stanów są zbieżne do rowibronowych progów jonizacji cząsteczek. Wykorzystuje się tu również fakt, że stany te mają długi czas życia $> \sim 1 \mu\text{s}$.

4. Widma fotoelektronowe cząsteczek azotu

Widma fotoelektronowe cząsteczek azotu były mierzone już w latach 60. XX w. przy użyciu źródeł promieniowania takich jak wyładowcze lampy wodorowe i helowe lub emitujących linie charakterystyczne Mg K_{α} i Al K_{α} . Azot, N_2 , jest cząsteczką dwuatomową o konfiguracji $(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ zewnętrznych orbitali walencyjnych w elektronowym stanie podstawowym $X^1\Sigma_g^+$.



Rys. 6. (a) Progowe widmo fotoelektronowe cząsteczek azotu [12]; (b) funkcja fotojonizacji do poziomu $v^+ = 0$ stanu $X^2\Sigma_g^+$ jonu N_2^+ [12]; (c) funkcja fotojonizacji do poziomu $v^+ = 0$ stanu $A^2\Pi_u$ jonu N_2^+ [12]; na wykresach (b) i (c) zaznaczono położenia stanów autojonizacyjnych

Na rys. 6(a) przedstawiono widmo progowe azotu zmierzone w zakresie energii fotonów 15,4–18,0 eV [12]. Pomiar wykonano za pomocą spektrometru z rys. 2 z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego o szerokości energetycznej 10 meV. W widmie obserwuje się procesy fotojonizacji do poziomów oscylacyjnych $v^+ = 0-5$ stanu podstawowego $X^2\Sigma_g^+$ oraz pierwszego stanu wzbudzonego $A^2\Pi_u$ jonu N_2^+ . Oba stany powstają w wyniku emisji elektronów z dwu najbardziej zewnętrznych orbitali, odpowiednio $3\sigma_g$ i $1\pi_u$ cząsteczki azotu. Widmo składa się z wąskich linii oscylacyjnych o szerokości połowkowej 20–25 meV, na którą wpływa szerokość wiązki promieniowania synchrotronowego i rozdzielczość spektrometru. W pasmie $X^2\Sigma_g^+$ natężenie oscylacyjnych linii widmowych zmniejsza się wraz ze wzrostem v^+ i taka zmiana zdecydowanie różni się od rejestrowanej w widmach mierzonych dla wyższych energii promieniowania, na przykład linii helowej He(I) o energii 21, 22 eV [1]. W nich natężenia linii gwałtownie maleją i dla v^+ od 0 do 2 są w stosunku 1:0,08:0,006, zgodnym ze stosunkiem czynników Francka-Condon dla procesu jonizacji do stanu $X^2\Sigma_g^+$ jonu N_2^+ [1].

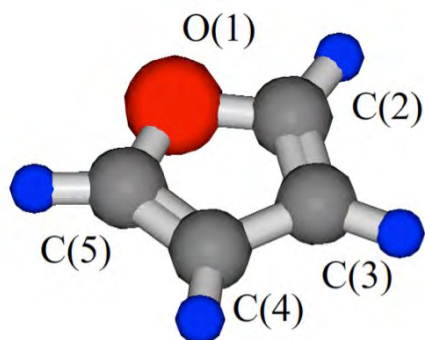
Kształt widma progowego z rys. 6(a) wskazuje na znaczny udział wzbudzenia i rozpadu stanów autojonizacyjnych w fotojonizacji progowej, zgodnie z mechanizmem (3). Badania absorpcyjne w azocie [18, 19] pokazują, że w zakresie energii do około 16,5 eV położone są stany autojonizacyjne, które tworzą serie widmowe zbiegające się do progów jonizacji $X^2\Sigma_g^+$ oraz $A^2\Pi_u$ jonu N_2^+ . Niektóre z tych stanów leżą w bezpośrednim sąsiedztwie progów fotojonizacji i ich rozpad autojonizacyjny

cyjny powoduje emisję elektronów progowych. Na takie dwuetapowe procesy fotojonizacyjne wskazuje porównanie widma progowego azotu (rys. 6(a)) z funkcją fotojonizacji do poziomu $v^+ = 0$ stanu $X^2\Sigma_g^+$ (rys. 6(b)) [12] (funkcja fotojonizacji jest zależnością natężenia sygnału fotojonizacyjnego od energii fotonów). W funkcji zaznaczono progresję poziomów oscylacyjnych stanu autojonizacyjnego ($A^2\Pi_u$) $4d\delta_g^1\Pi_u$ oraz niezidentyfikowanych jeszcze stanów P(1) i P(2). Z porównania widm widać, że np. stan o energii 15,862 eV, który można zidentyfikować jako stan o konfiguracji ($X^2\Sigma_g^+$) $np\pi_u$, wskazany linią przerywaną na rys. 6(b), znajduje się 10 meV powyżej poziomu $v^+ = 1$. Jego autojonizacja do stanu $X^2\Sigma_g^+$, $v^+ = 1$, powoduje kilkukrotne zwiększenie natężenia tej linii w widmie progowym.

Podobny mechanizm autojonizacyjny widoczny jest w pasmie $A^2\Pi_u$ (rys. 6(a)). Tutaj wyraźnie większe natężenie w porównaniu do pozostałych wykazuje linia $v^+ = 2$. Porównując widmo progowe z funkcją fotojonizacji z rys. 6(c) [12], można wnosić, że fotojonizacja do poziomu $v^+ = 2$ zachodzi poprzez stan autojonizacyjny o energii 17,135 eV (zaznaczony linią przerywaną). Stan ten ma konfigurację ($B^2\Sigma_u^+$) $4d\sigma_g^1\Sigma_u^+$ i jego rozpad znacznie zwiększa natężenie linii $v^+ = 2$. Należy on do serii widmowej stanów rydbergowskich $^1\Sigma_u^+$, których położenia zbiegają się do progów jonizacji $B^2\Sigma_u^+$ jonu N_2^+ . Struktury autojonizacyjne tej serii mają kształt asymetrycznych pików. Rysunek 6(c) ukazuje również drugą serię o symetrii $^1\Sigma_u^+$, której struktury w funkcji jonizacji mają kształt asymetrycznych minimów. Obie serie $^1\Sigma_u^+$ stanowią przykłady kształtów struktur autojonizacyjnych. Są one wynikiem oddziaływania dyskretnego stanu autojonizacyjnego ze stanami z kontinuum jonizacji.

5. Widma fotoelektronowe cząsteczek furanu

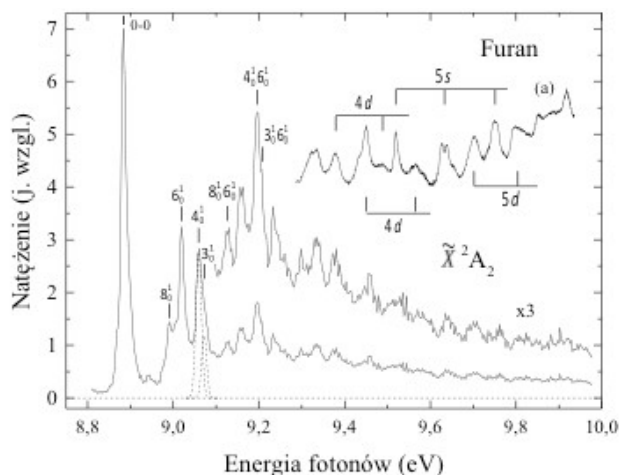
Furan jest związkem heterocyklicznym, którego cząsteczki tworzą płaskie pięciocłonowe pierścienie węglowodorowe zawierające atom tlenu (rys. 7). Furan znalazł zastosowania przemysłowe w syntetycznej che-



Rys. 7. Cząsteczka furanu (w nawiasach numeracja atomów tlenu i węgla w cząsteczce); kolorem fioletowym oznaczono atomy wodoru

mii organicznej oraz w produkcji farmaceutycznej i dlatego jest przedmiotem częstych badań spektroskopowych. Konfiguracja elektronowa orbitali walencyjnych stanu podstawowego furanu \tilde{X}^1A_1 ma postać $(8a_1)^2(9a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2$.

Progowe widmo fotoelektronowe cząsteczek furanu zmierzone w zakresie energii 8,8-10 eV [14] (rys. 8) przedstawia pasmo stanu podstawowego jonu furanu \tilde{X}^2A_2 , $C_4H_4O^+$, który tworzy się w wyniku emisji elektronu z orbitalu $1a_2$ (π_3). Widmo wykazuje wyższą rozdzielczość energetyczną w porównaniu do wcześniejszych pomiarów [20, 21]. W pasmie \tilde{X}^2A_2 dominuje linia przejścia 0-0 pomiędzy poziomami oscylacyjnymi $v = 0$ cząsteczki i $v^+ = 0$ jonu furanu, która została zarejestrowana przy energii 8,885 eV [14]. Ponadto widocznych jest wiele linii wzbudzenia oscylacyjnego jonu furanu.



Rys. 8. Progowe widmo fotoelektronowe furanu ukazujące pasmo stanu podstawowego \tilde{X}^2A_2 jonu furanu [14] (podano identyfikację linii wzbudzenia oscylacyjnego jonu furanu); (a) widmo absorpcyjne furanu z zaznaczonymi położeniami stanów autojonizacyjnych [27].

W identyfikacji modów oscylacyjnych w widmie z rys. 8 pomocą służą wyniki prac teoretycznych [22, 23]. Przewidują one, że większość obserwowanych linii oscylacyjnych można przypisać wzbudzeniu całkowicie symetrycznych drgań v_3 , v_4 , v_6 i v_8 jonu o symetrii A_1 , które w przybliżeniu odpowiadają: v_3 – rozciąganiu pierścienia jonu furanu, v_4 – zginaniu wiązań C–H, v_6 – rozciąganiu pierścienia jonu i v_8 – rozciąganiu pierścienia jonu i zginaniu wiązań C–H [24]. W widmie (rys. 8) zidentyfikowano linie nadtonów 8_0^1 , 6_0^1 , 4_0^1 i 3_0^1 oraz przejść złożonych $8_0^1 6_0^1$, $4_0^1 6_0^1$ i $3_0^1 6_0^1$ (symbol k_0^1 oznacza przejście ze stanu oscylacyjnego $v = 0$ do $v^+ = 1$ modu oscylacyjnego v_k). Linie oscylacyjne leżące przy wyższych energiach należą do progresji rozpoczynających się na wymienionych nadtonach i przejściach złożonych. Analiza poszerzonej linii oscylacyjnej przy energii 9,062 eV wskazuje na obecność co najmniej dwóch modów oscylacyjnych v_3 i v_4 . Należy zauważyć, że powyższa dyskusja pasma \tilde{X}^2A_2 furanu jest

dość uproszczona i np. nie uwzględnia możliwego sprzężenia wibronowego pomiędzy modami oscylacyjnymi [25, 26].

Położenia linii nadtonów 8_0^1 , 6_0^1 , 4_0^1 oraz 3_0^1 względem linii 0-0 w widmie pozwalają wyznaczyć energie drgań modów oscylacyjnych jonu furanu w stanie \tilde{X}^2A_2 . W tabeli 1 zostały one porównane z energiami drgań w stanie podstawowym \tilde{X}^1A_1 furanu [24]. Z tego porównania widać, iż energie drgań w cząsteczce i jonie furanu w danych modach oscylacyjnych mają zbliżone wartości. Jest to prawidłowość obserwowana w cząsteczkach aromatycznych mających silnie zdelokalizowane orbitale π . Ułatwia ona identyfikację modów oscylacyjnych w pasmach fotoelektronowych.

Tabela 1. Energie (meV) normalnych drgań oscylacyjnych o symetrii A_1 cząsteczki furanu w stanie \tilde{X}^1A_1 i jonu furanu w stanie \tilde{X}^2A_2 .

Mod oscylacyjny	\tilde{X}^1A_1	\tilde{X}^2A_2
	[24]	[14]
ν_1	393	
ν_2	389	
ν_3	185	187
ν_4	172	174
ν_5	141	
ν_6	132	136
ν_7	123	
ν_8	108	106

Powyżej 9,3 eV (rys. 8) struktura oscylacyjna w widmie fotoelektronowym może zawierać wiele nakładających się progresji zawierających linie o wyższym wzbudzeniu i jest trudna do interpretacji. W tym zakresie energii, przejścia oscylacyjne pojawiają się w postaci grup linii o zwiększonym natężeniu. Ich położenia są wyraźnie zgodne z położeniami stanów autojonizacyjnych, które obserwowane są w pomiarach absorpcyjnych w furanie [27] (rys. 8). W widmie absorpcyjnym zaznaczono cztery rydbergowskie stany autojonizacyjne, dwa 4d oraz 5s i 5d (wraz z ich poziomami oscylacyjnymi), w których rdzeń jonowy jest w stanie wzbudzonym \tilde{A}^2B_1 [27]. Zwiększone natężenia linii powyżej 9,3 eV wskazują na znaczący udział procesów wzbudzenia i rezonansowej autojonizacji stanów rydbergowskich w powstawaniu elektronów progowych (mechanizm (3)).

6. 6. Podsumowanie

Celem niniejszego artykułu było przedstawienie progowej spektroskopii fotoelektronowej cząsteczek, wspólnie stosowanej techniki w badaniach struktury i dynamiki zewnętrznych i wewnętrznych powłok elektronowych cząsteczek. Bliżej opisano stosowany spektrometr fotoelektronowy wykorzystujący technikę penetrującego pola elektrostatycznego. Przedstawiono progowe widma

fotoelektronowe azotu (prostej cząsteczki dwuatomowej) oraz furanu (pięciocząłowej cząsteczki heterocyklicznej). W przypadku furanu wskazano na możliwość wyznaczania w pomiarach progowych energii modów oscylacyjnych jonów również w cząsteczkach wieloatomowych. Rozważono, jak wzbudzenie i rozpad stanów autojonizacyjnych wpływa na natężenie linii i kształt progowego widma fotoelektronowego. Zwrócono ponadto uwagę na używanie promieniowania synchrotronowego w spektroskopii fotoelektronowej. Jest ono stymulowane przez nowopowstające ośrodki synchrotronowe, otwierane na świecie, w tym w Polsce synchrotron Solaris w Krakowie.

Podziękowania

Autor dziękuje dr. Ireneuszowi Linertowi za przygotowanie rysunków widm fotoelektronowych oraz dr. Davidowi Hollandowi za udostępnienie widma absorpcyjnego furanu w postaci cyfrowej.

Literatura

- [1] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle *Molecular Photoelectron Spectroscopy* Wiley, London 1970.
- [2] J. Berkowitz *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy* Academic, New York 1979.
- [3] U. Becker, D.A. Shirley *VUV and Soft X-Ray Photoionization* Plenum Press, New York, London 1996.
- [4] J.A.R. Samson *Techniques in Vacuum Ultraviolet Spectroscopy* Wiley, New York 1967.
- [5] A. Myers, T.R. Rizzo (ed.) *Laser Techniques in Chemistry* Wiley, New York 1994.
- [6] G.V. Marr (ed.) *Handbook on Synchrotron Radiation* vol. 2. North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1987.
- [7] C.-Y. Ng (ed.) *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters* World Scientific, Singapore 1991.
- [8] C.-Y. Ng "Vacuum ultraviolet spectroscopy and chemistry by photoionization and photoelectron methods" *Annu. Rev. Phys. Chem* 55, 101 (2002).
- [9] G.C. King, L. Avaldi "Double-excitation and double-escape processes studied by photoelectron spectroscopy near threshold" *J. Phys. B* 33 R215 (2000).
- [10] H. Ibach (ed.) *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1977.
- [11] S. Cvejanović, F.H. Read "A new technique for threshold excitation spectroscopy" *J. Phys. B* 7, 1180 (1974).
- [12] M. Zubek, G.C. King, P.M. Rutter "Near-threshold photoionisation studies of N_2 " *J. Phys. B* 21, 3585 (1988) i wyniki niepublikowane.

- [13] M. Zubek, M. Dampc, I. Linert, T. Neumann "Electronic states of tetrahydrofuran molecules studied by electron collisions" *J. Chem. Phys.* **135**, 134317 (2011).
- [14] M. Zubek, M. Dampc, G.C. King, M.R.F. Siggel-King (2021) wyniki w przygotowaniu do publikacji.
- [15] B.P. Tsai, T. Baer, M.L. Horowitz "A time of flight detection system for near threshold photoelectron spectroscopy" *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 494 (1974).
- [16] E.W. Schlag *ZEKE spectroscopy* Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [17] K. Mueller, E.W. Schlag "High resolution zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy of molecular systems" *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 109 (1991).
- [18] M. Ogawa, Y. Tanaka "Rydberg absorption series of N_2'' " *Can. J. Phys.* **40**, 1593 (1962).
- [19] M. Ogawa "Vibrational isotope shifts of absorption bands of N_2 in the spectral region 720-830Å" *Can. J. Phys.* **42**, 1087 (1964).
- [20] E.E. Rennie, L. Cooper, C.A.F. Johnson, J.E. Parker, R.A. Mackie, L.G. Shpinkova, D.M.P. Holland, D.A. Shaw, M.A. Hayes "A study of the unimolecular decomposition of internal-energy-selected furan molecular ions by threshold-photoelectron-photoion coincidence spectroscopy" *Chem. Phys.* **263**, 149 (2001).
- [21] P.J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm "Photoelectron-spectroscopical study of the vibrations of furan, thiophene, pyrrole and cyclopentadiene" *Spectrochim. Acta* **27A**, 2525 (1971).
- [22] K. Takeshita, Y. Yamamoto "A theoretical study on the ionization of furan with analysis of vibrational structure of the photoelectron spectra" *Theor. Chim. Acta* **92**, 199 (1995).
- [23] A.B. Trofimov, J. Schirmer "Polarization propagator study of electronic excitation in key heterocyclic molecules. II Furan" *Chem. Phys.* **224**, 175 (1997).
- [24] A. Mellouki, J. Liévin, M. Herman "The vibrational spectrum of pyrrole (C_4H_5N) and furan (C_4H_4O) in the gas phase". *Chem. Phys.* **271**, 239 (2001).
- [25] A.B. Trofimov, H. Köppel, J. Schirmer "Vibronic structure of the valence π - photoelectron bands in furan, pyrrole, and thiophene" *J. Chem. Phys.* **109**, 1025 (1998).
- [26] J.Y. Yang, J. Li, Y. Mo "The vibrational structures of furan, pyrrole, and thiophene cations studied by zero kinetic energy photoelectron spectroscopy" *J. Chem. Phys.* **125**, 174313 (2006).
- [27] E.E. Rennie, C.A.F. Johnson, J.E. Parker, D.M.P. Holland, D.A. Shaw, M.A. MacDonald, M.A. Hayes, L.G. Shpinkova "A study of the spectroscopic and thermodynamic properties of furan by means of photoabsorption, photoelectron and photoion spectroscopy" *Chem. Phys.* **236**, 365 (1998).