

## Técnicas experimentais para determinação de energias de ionização

[Josué de Jesus Oliveira Araújo](#) e [Rogério Custodio\\*](#)

*Universidade Estadual de Campinas, SP Brasil*

*Submetido: 26 de novembro de 2025*

*Aceito: 21 de janeiro de 2026*

### Resumo

A determinação rigorosa de energias de ionização é fundamental para a compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais de átomos e moléculas. O presente texto corresponde a uma revisão, comparando as principais técnicas espectroscópicas experimentais empregadas nessa determinação, destacando seus princípios, requisitos instrumentais, aplicações e limitações. Inicialmente, são discutidas as espectroscopias de fotoelétrons na região do ultravioleta (UPS) e de raios X (XPS), empregadas na obtenção de energias de ionização simples. Em seguida, apresenta-se a espectroscopia de fotoelétrons de limiar (TPES), que oferece elevada resolução e versatilidade na variação da energia de fótons. São apresentadas ainda as técnicas de coincidência PEPICO, TPEPICO, PEPECO e TOF-PEPECO, capazes de relacionar a detecção de fotoelétrons e fótons, permitindo a investigação detalhada de processos de fragmentação e de ionização múltipla. Essas abordagens fornecem informações complementares sobre os estados eletrônicos finais e os mecanismos de dissociação, ampliando a compreensão da dinâmica de ionização em sistemas gasosos e moleculares complexos. Conclui-se que a escolha da técnica mais adequada depende da natureza do sistema estudado, das condições experimentais disponíveis e do tipo de informação espectroscópica buscada.

### Palavras-Chave

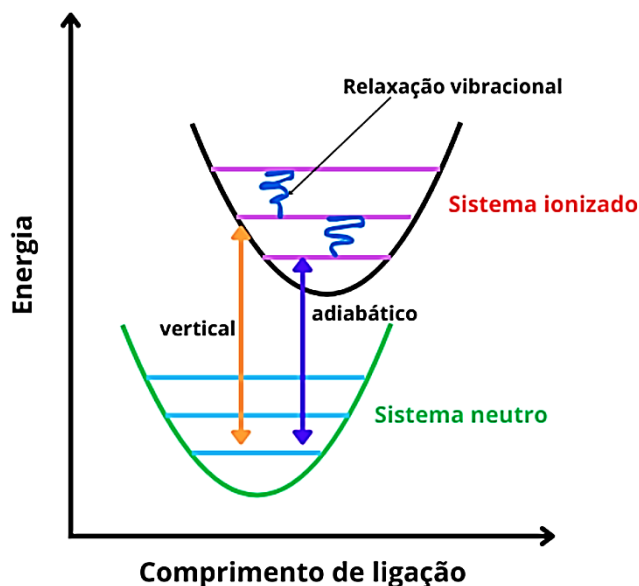
Energia de ionização; Fotoionização; Espectroscopia de fotoelétrons; Espectroscopia de elétrons Auger; Espectroscopia de fotoelétrons de limiar (TPES); PEPICO; TPEPICO; PEPECO; TOF-PEPECO; Radiação síncrotron

### Introdução

A energia de ionização é a quantidade de energia necessária para remover um ou mais elétrons de um sistema atômico ou molecular [1]. Ela desempenha importante papel na identificação de compostos e na obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica das espécies estudadas. Em sólidos, a ideia é semelhante, mas a situação física é distinta: o elétron participa de estados coletivos organizados em bandas de energia em vez de energias orbitais [2], o que leva ao conceito de função trabalho, definida como a energia necessária para extrair um elétron de um sólido [3]. Por serem grandezas diretamente acessíveis em experimentos espectroscópicos, as energias de ionização constituem parâmetros fundamentais para a interpretação de espectros eletrônicos, a validação de métodos teóricos, o entendimento de propriedades químicas e da reatividade de substâncias em diferentes fases de agregação.

Apesar da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomendar o uso do termo energia de ionização, muitos trabalhos empregam potencial de ionização como sinônimo. Em ambos os casos, essas grandezas podem ser definidas de duas formas: vertical e adiabática [4]. A energia

(ou potencial) de ionização adiabática corresponde à diferença entre a energia do menor nível vibracional do estado eletrônico fundamental da molécula neutra e do menor nível vibracional do estado eletrônico do cátion. Isso significa que depois de ionizada, a espécie perde o excesso de energia vibracional e acaba povoando o nível vibracional de menor energia, como representado na Figura 1. Por tanto, a geometria da molécula ionizada se reorganiza e estabelece uma nova estrutura de equilíbrio após a ionização; costuma-se dizer que a molécula sofre relaxação geométrica. Já na energia de ionização vertical, o termo vertical se refere ao fato que o tempo de excitação do elétron é tão rápido em relação aos núcleos atômicos que geometria da molécula neutra e a ionizada permanece a mesma. Assim, em um diagrama de energia em função das distâncias interatômicas (veja Figura 1), a variação de energia ocorre verticalmente. Esse processo é designado de princípio de Frank-Condon. Em geral, a energia de ionização vertical tende a ser maior que a energia de ionização adiabática. Um esquema qualitativo dessas duas situações é apresentado na Figura 1, para o caso de um oscilador harmônico simples.



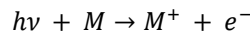
**Figura 1:** Representação esquemática da diferença entre energia de ionização vertical e adiabática para um sistema de oscilador harmônico simples. Os níveis vibracionais dos dois estados eletrônicos estão indicados.

Também é possível remover mais de um elétron de um sistema, em processos usualmente denominados ionizações sucessivas. Tanto as ionizações simples quanto as sucessivas, verticais ou adiabáticas, podem ser investigadas por diferentes métodos experimentais, entre os quais se destacam os experimentos de impacto de elétrons e as diversas modalidades de espectroscopia de fotoelétrons. Ao longo das últimas décadas, a disponibilidade de fontes de radiação mais intensas, aliada ao desenvolvimento de detectores sensíveis e de técnicas de coincidência elétron-íon, aumentou de forma significativa a capacidade de resolver detalhes espectrais, como bandas vibronicamente resolvidas e picos separados por pequenas diferenças de energia, e de associar canais específicos de fragmentação a estados eletrônicos bem definidos de íons moleculares. Esses avanços permitem não apenas a determinação de energias de ionização com maior precisão, mas também a caracterização detalhada de processos de dissociação e de ionização múltipla em átomos e moléculas no estado gasoso. Nesse contexto, o presente texto tem como objetivo introduzir e comparar as principais técnicas experimentais empregadas na determinação de energias de ionização, discutindo seus princípios básicos, vantagens, limitações e exemplos de aplicação, de modo a oferecer uma visão integrada das possibilidades e dos desafios associados a essas metodologias.

### Espectroscopia de Fotoelétrons

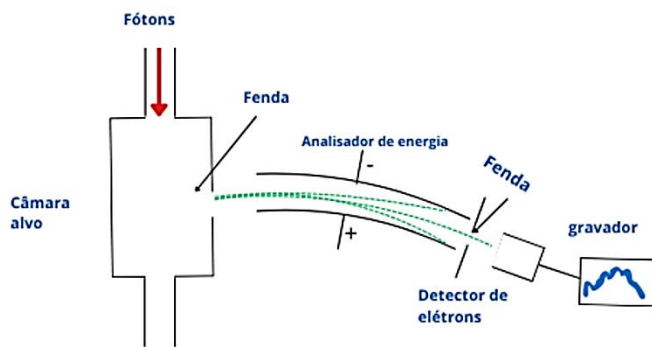
Entre as técnicas experimentais disponíveis para a determinação de energias de ionização, destaca-se a espectroscopia de fotoelétrons (PES, *Photoelectron Spectroscopy*) [5], que

permite obter esses valores com incertezas relativamente pequenas. A PES baseia-se no efeito fotoelétrico [6,7], fenômeno em que um feixe de fótons com frequência  $\nu$  e energia bem definida, dada pela relação de Planck  $E = h\nu$ , incide sobre o sistema e ejetam elétrons da amostra, processo que pode ser representado pela equação:



Nessa equação,  $M$  e  $M^+$  representam, respectivamente, o sistema neutro e o cátion gerado,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente e  $e^-$  é o elétron ejetado. Moléculas e íons moleculares apresentam, além da energia eletrônica, contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais. Entretanto, a energia eletrônica é, em geral, a componente dominante [8]. Em estimativas teóricas de alta precisão para energias de ionização, costuma-se considerar explicitamente a soma das energias eletrônicas e da energia vibracional de ponto zero, enquanto as demais contribuições são usualmente desprezadas. De forma ampla, todos os métodos espectroscópicos que investigam estados ionizados por meio da medida da energia cinética dos elétrons emitidos podem ser vistos como variações da espectroscopia fotoelétrica.

A Figura 2 apresenta, de forma esquemática, os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons moderno para análise de átomos e moléculas em fase gasosa. O arranjo inclui uma fonte de fótons, que pode ser uma lâmpada de descarga de gás, um tubo de raios X ou uma fonte de radiação síncrotron. Quando o elétron é ejetado pelo processo descrito na Eq. 1, ele é extraído da região de interação e conduzido a um analisador de energia, no qual sua energia cinética  $E_k$  é determinada, sendo então registrado por um detector adequado.



**Figura 2.** Principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons. Adaptado de [5].

A PES pode ser classificada de acordo com a energia da radiação ionizante empregada. A Tabela 1 apresenta as energias de algumas fontes comumente utilizadas em experimentos de fotoemissão. Denominam-se elétrons de valência aqueles menos fortemente ligados ao sistema, enquanto elétrons de caroço são aqueles mais fortemente ligados, associados a orbitais internos. Entre essas duas regiões

existem elétrons intermediários, cuja energia de ligação se situa entre as camadas de valência e de caroço. Em cada faixa de energia, diferentes fontes de radiação favorecem a ionização preferencial de um desses conjuntos de elétrons, o que motiva a distinção entre técnicas voltadas à valência, às camadas intermediárias ou ao caroço.

**Tabela 1.** Faixa de energia das radiações das fontes comumente usadas em espectroscopia de fotoelétrons [7].

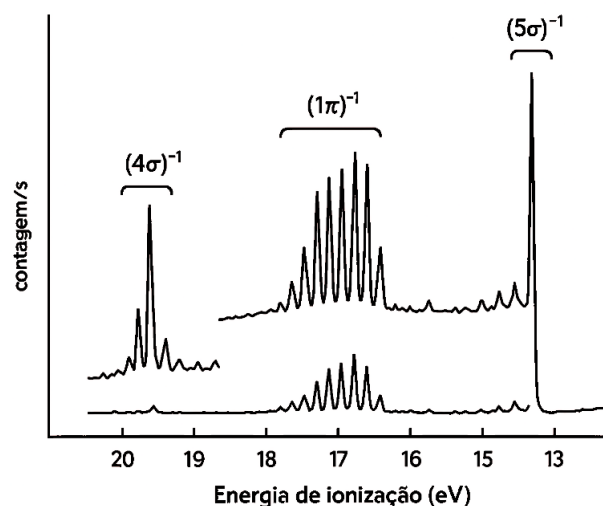
Região	Fonte	Energia (eV)
Elétrons de valência	Ne I	16,8
	He I	21,22
	He II	40,22
Intermediários	Y	132,3
	Zr	151
Caroço	F	676
	K	1254
	Al	1487

Quando a radiação utilizada possui energia na região do ultravioleta do espectro eletromagnético até aproximadamente 100 eV, a técnica é denominada UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) ou PESOS (*Photoelectron Spectroscopy for Outer Shells*). Nessa modalidade, são predominantemente ionizados os elétrons de valência em sistemas moleculares ou atômicos em fase gasosa ou, no caso de materiais sólidos, os elétrons localizados na região mais externa da superfície.

Os resultados obtidos por qualquer técnica espectroscópica são usualmente apresentados na forma de espectros. No caso da UPS, os espectros são construídos representando-se as energias de ionização no eixo horizontal e as intensidades correspondentes no eixo vertical. A intensidade de um pico reflete o número de elétrons com uma determinada energia cinética que atravessam, por segundo, uma unidade de área do analisador [9]. A Figura 3 apresenta o espectro obtido para a molécula de monóxido de carbono. Por se tratar de um espectro registrado na faixa ultravioleta, não há ionização dos elétrons do caroço (níveis mais internos). A notação adotada no espectro segue uma convenção padrão: por exemplo, o pico identificado como  $(4\sigma)^{-1}$  indica a energia de ionização associada à remoção de um elétron do orbital  $4\sigma$ . Os demais picos seguem a mesma lógica de nomenclatura.

Observa-se na Figura 3 que uma única ionização eletrônica não resulta em apenas um pico isolado no espectro, mas em uma sequência de linhas ou bandas estreitamente espaçadas. Esse comportamento é explicado pelo princípio de Franck-Condon, segundo o qual a transição eletrônica ocorre em um intervalo de tempo muito curto quando comparado ao movimento nuclear. Em outras palavras, durante a ionização as posições dos núcleos podem ser consideradas

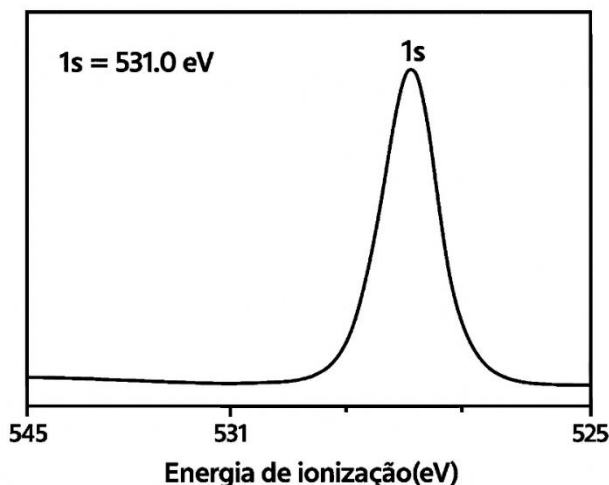
praticamente fixas, de modo que a probabilidade de transição entre um estado vibracional inicial da molécula neutra e um estado vibracional final do cátion é determinada pela sobreposição entre suas funções de onda vibracionais. Assim, a ionização mais provável conduz o sistema a um estado vibracional do íon cuja configuração nuclear é muito semelhante àquela existente na molécula neutra no momento da ionização (veja Figura 1). Consequentemente, o espectro apresenta uma progressão de bandas vibracionais correspondentes às diversas transições permitidas entre os níveis vibracionais do estado neutro e do cátion [5], como se observa no espectro UPS do CO mostrado na Figura 3. Nesse contexto, as energias de ionização determinadas por espectroscopia de fotoelétrons correspondem, em geral, aos potenciais de ionização verticais discutidos na Introdução, enquanto o valor adiabático está associado ao limite inferior da progressão vibracional, quando esta é resolvida experimentalmente.



**Figura 3.** Espectro UPS da molécula de CO. Adaptado de [10].

Por outro lado, quando a radiação utilizada possui energia na faixa dos raios X, a técnica é denominada XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [11] também conhecida como PESIS (*Photoelectron Spectroscopy for Inner Shells*). Devido à sua relevância em análise química, é frequente o uso da sigla ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). A XPS fornece energias de ionização de camadas internas ou elétrons de caroço, em geral com resolução inferior à obtida em UPS para os elétrons de valência, em grande parte devido às limitações de largura de linha das fontes de raios X. Assim como em UPS, o espectro é representado em função da energia de ionização no eixo horizontal e da intensidade dos fotoelétrons no eixo vertical. Em vez de um pico único, observa-se tipicamente uma banda, pois cada processo de ionização pode levar o sistema a diferentes estados vibracionais e eletrônicos do íon final. As pequenas variações de energia associadas a essas transições se sobrepõem,

originando uma banda contínua no espectro. Além disso, as posições das linhas de caroço exibem deslocamentos químicos sensíveis ao ambiente local e ao estado de oxidação do átomo, o que torna a XPS uma ferramenta particularmente poderosa na caracterização de superfícies e materiais. A Figura 4 mostra o espectro XPS do átomo de oxigênio, ilustrando a energia de ionização do elétron do orbital 1s.



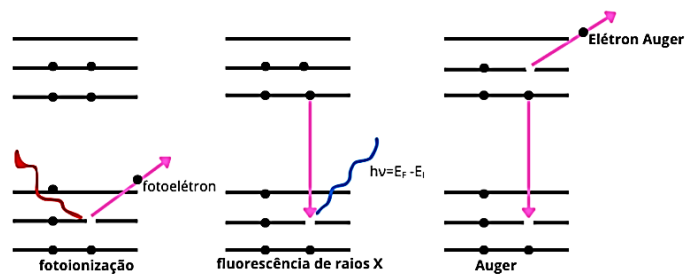
**Figura 4.** Espectro XPS do átomo de Oxigênio. Adaptado de [9].

Uma parte extremamente importante para uma medida precisa das energias de ionização é o analisador de energia eletrônica. Em princípio, existem quatro estratégias básicas para analisar a energia de uma partícula carregada, elétron no presente caso: i) uso de ressonâncias em um processo de espalhamento [12], ii) método de tempo de voo [13], iii) desaceleração da partícula por um campo elétrico retardante [12] e iv) deflexão da trajetória da partícula por meio de campos elétricos ou magnéticos [14]. Nos experimentos de espectroscopia de fotoelétrons, os métodos de tempo de voo e os analisadores baseados em campos elétricos ou magnéticos são os mais empregados, por oferecerem maior eficiência e resolução. Já os analisadores de campo retardante, embora historicamente importantes, são considerados praticamente obsoletos nas aplicações atuais de PES [12].

### Espectroscopia de Elétrons Auger

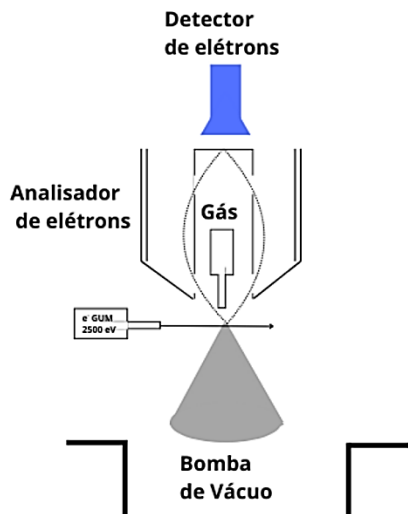
Nas ionizações do caroço, o sistema resultante pode sofrer diferentes processos de reorganização eletrônica. Entre eles, destacam-se a fluorescência de raios X e o processo Auger [15, 16]. Na fluorescência de raios X, um elétron de um nível mais energético preenche a vacância no caroço deixada pelo elétron ionizado. Esse processo emite um fóton com energia igual à diferença entre os estados eletrônicos envolvidos. No processo Auger, por outro lado, o decaimento de um elétron mais externo para a vacância do

caroço libera energia que é transferida a um segundo elétron, que é então ejetado. Esse elétron é denominado elétron Auger. Uma característica importante é que a energia cinética do elétron Auger não depende da energia do fóton ou do elétron incidente que produziu a vacância inicial, mas apenas das diferenças de energia entre os estados eletrônicos do sistema. Em átomos leves e em muitas moléculas, a probabilidade de ocorrência do processo Auger é maior do que a da fluorescência de raios X. Dessa forma, a medida da energia cinética dos elétrons Auger permite acessar informações sobre energias de ionização dupla e sobre a estrutura eletrônica dos estados finais envolvidos. A Figura 5 apresenta uma representação esquemática dos processos de fluorescência de raios X e Auger.



**Figura 5.** Representação dos processos de fluorescência e de raios-X Auger. Adaptada da referência [7].

O equipamento utilizado na AES para análise de moléculas em fase gasosa é, em linhas gerais, semelhante ao empregado em espectroscopia de fotoelétrons. Um arranjo típico, representado esquematicamente na Figura 6, consiste em uma câmara de vácuo na qual se introduz o feixe de moléculas, um sistema de bombeamento que assegura pressões adequadas, uma fonte primária de excitação e um analisador de energia eletrônica. Assim como na espectroscopia de fotoelétrons discutida anteriormente, a fonte primária pode ser um feixe de elétrons, um tubo de raios X ou uma fonte de radiação síncrotron. Em todos esses casos, sua função principal é criar a vacância inicial em uma camada de caroço [17]. Os elétrons Auger gerados na região de interação são então coletados e focalizados em direção ao analisador de energia, que seleciona, em cada medida, aqueles que possuem uma faixa estreita de energias cinéticas. Ao varrer e registrar a energia cinética dos elétrons Auger, é possível relacionar esses valores, por conservação de energia, às diferenças entre o estado com vacância de caroço e os estados finais duplamente ionizados acessíveis, o que permite determinar energias de ionização dupla associadas aos diferentes canais de decaimento. O arranjo descrito é específico para a análise de moléculas em fase gasosa e pode sofrer variações conforme a aplicação e o tipo de amostra estudada.



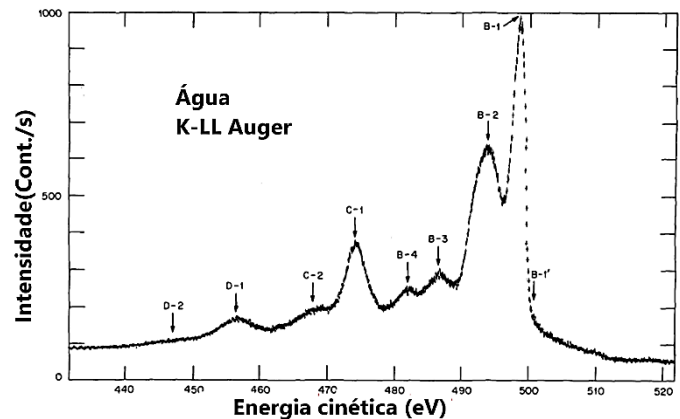
**Figura 6.** Representação do aparato experimental para espectroscopia Auger em fase gasosa.

Os espectros de AES são usualmente representados com a energia cinética dos elétrons Auger no eixo horizontal e a intensidade correspondente no eixo vertical [18]. Cada pico do espectro está associado a uma transição Auger específica, caracterizada pelo conjunto de camadas envolvidas, por exemplo, K-LL. Assim como em XPS, a intensidade em cada energia é proporcional ao número de elétrons detectados por unidade de tempo e de área do detector. Como a energia cinética dos elétrons Auger depende apenas das diferenças de energia entre o estado com vacância de caroço e os estados finais duplamente ionizados acessíveis, a posição das linhas no espectro fornece informações sobre energias de ionização dupla e sobre o acoplamento entre diferentes orbitais. A análise detalhada de um espectro AES permite, portanto, obter informações sobre a composição química e a estrutura eletrônica local da amostra. O formato exato do espectro, ilustrado na Figura 7 para o espectro Auger K-LL da água molecular excitada por impacto de elétrons [19], depende tanto da natureza do sistema quanto das condições experimentais empregadas.

### Espectroscopia de Fotoelétrons de Limiar

A espectroscopia de fotoelétrons de limiar (TPES, *Threshold Photoelectron Spectroscopy*) [20], assim como a PES, baseia-se no efeito fotoelétrico e determina as energias de ionização a partir da medida da energia cinética dos elétrons ejetados.

A diferença principal está na fonte de radiação empregada. Na PES convencional, utiliza-se tipicamente uma fonte que

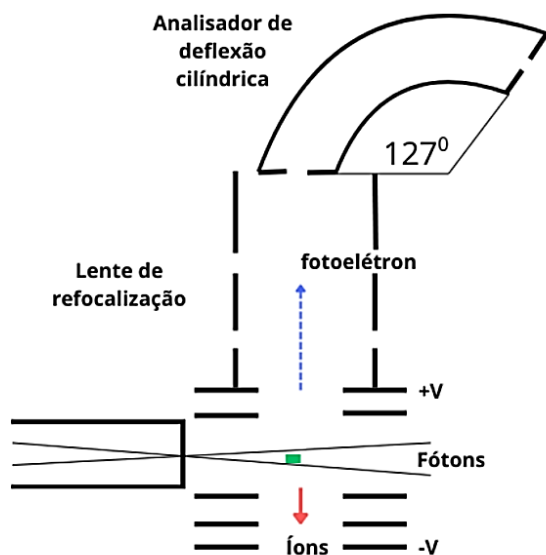


**Figura 7.** O espectro Auger K-LL da água molecular excitado pelo impacto de elétrons. Adaptado de [19].

emite fótons com uma única energia bem definida. Na TPES, por outro lado, a fonte pode ser ajustada para fornecer radiação sintonizável em uma ampla faixa de energias. Essa flexibilidade permite, em princípio, investigar com uma única fonte tanto ionizações de elétrons de valência quanto de caroço, o que representa uma vantagem importante em relação à PES tradicional.

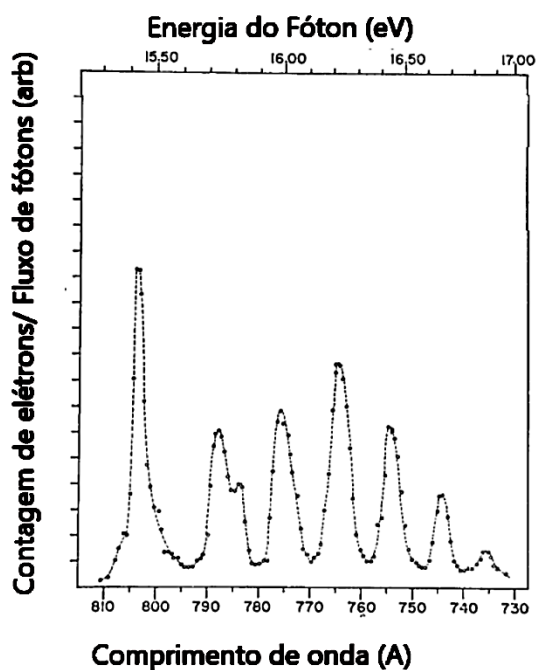
A TPES teve sua origem em um grupo dedicado à espectrometria de massas por fotoionização, sob a liderança de Mark Inghram na Universidade de Chicago [21]. Ao aparelho experimental originalmente utilizado nesses estudos, foi acoplado um extrator de elétrons seguido de um analisador de energia eletrostático, como ilustrado na Figura 8. Os elétrons e íons eram extraídos perpendicularmente ao feixe de fótons por meio de um campo elétrico de aproximadamente  $3 \text{ V cm}^{-1}$ . O espectro TPES era obtido acelerando suavemente os elétrons de limiar gerados na região de ionização até cerca de 6 eV e, em seguida, fazendo-os passar através do analisador de energia eletrostático ajustado para essa energia [20,21].

Nessa técnica, aplica-se uma diferença de potencial ao extrator e ajusta-se o analisador de energia para aceitar apenas fotoelétrons com energia cinética muito próxima de zero, rejeitando aqueles que possuem energia finita. Um espectro TPES é obtido varrendo-se a energia do fóton ao longo da região de interesse e medindo-se o sinal associado aos elétrons de limiar. Os picos observados no espectro TPES são, na realidade, bandas resultantes do princípio de Franck-Condon e correspondem aos diferentes estados iônicos da molécula acessados em seus respectivos limiares de ionização. A resolução no limiar é muito alta, tipicamente da ordem de alguns meV e, portanto, a resolução geral em energia nesse modo depende essencialmente apenas da largura de banda do feixe de fótons.



**Figura 8.** Esquema do aparato experimental desenvolvido pelo grupo de Chicago para espectroscopia de fotoelétrons de limiar, com lente de focalização e analisador eletrostático de energia de  $127^\circ$ , adaptado de [20]

A Figura 9 apresenta um espectro TPES típico para a molécula de  $H_2$ . No eixo x são mostradas as energias dos fótons utilizados na varredura e, no eixo y, a intensidade relativa dos elétrons de limiar detectados, normalizada pelo fluxo de fótons para corrigir variações na fonte de luz.



**Figura 9.** Espectro TPES da molécula de  $H_2$ . Adaptado de [22].

### Técnica PEPICO e TPEPICO

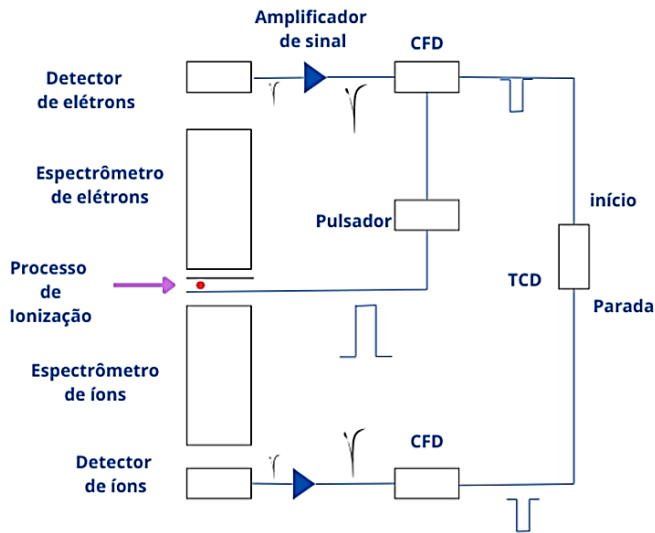
A técnica de coincidência fotoelétrion–fotoíon (PEPICO, *Photoelectron Photoion Coincidence*) [23] permite selecionar íons com energia interna bem definida e estudar de forma detalhada a sua dinâmica de reação. Trata-se de um subcampo da espectrometria de massas que fornece informações sobre mecanismos e dinâmica de dissociação de íons formados por fotoionização. Ao mesmo tempo, a técnica é amplamente empregada no estudo das cinéticas de reações fotoinduzidas, pois oferece um meio relativamente direto de investigar taxas de reação envolvendo íons preparados com energias internas controladas.

Em um experimento PEPICO típico, o fotoelétrion é detectado por um analisador de energia eletrônica, enquanto o fotoíon correspondente é analisado em um espectrômetro de massas, frequentemente do tipo tempo de voo, no qual os íons são acelerados pelo mesmo potencial elétrico e separados de acordo com o tempo que levam para percorrer uma distância fixa, que depende de sua razão massa/carga. A coincidência é estabelecida registrando-se, para cada evento de ionização, o par fotoelétrion–fotoíon que chega aos detectores dentro de uma mesma janela temporal, o que garante que ambos sejam originados do mesmo fóton incidente. Ao selecionar elétrons com uma determinada energia cinética, selecionam-se também íons formados com uma faixa bem definida de energia interna. Isso permite correlacionar, de maneira direta, a distribuição de fragmentos iônicos observados com a energia interna do íon precursor e, conseqüentemente, com a energia de ionização e com o canal eletrônico inicialmente acessado [24].

A medição dos tempos de voo dos íons em relação ao sinal do fotoelétrion é parte essencial do experimento PEPICO, independentemente da presença de um analisador de massa adicional. O princípio de funcionamento é mostrado esquematicamente na Figura 10. Após um processo de ionização, elétrons e íons são produzidos simultaneamente na região de extração dos espectrômetros. O sinal gerado pela chegada do elétron ao detector é utilizado como referência temporal para acionar um pulso de tensão nos eletrodos de extração do espectrômetro de íons, fazendo com que os íons sejam acelerados em direção ao seu detector. Registrando-se os tempos de chegada dos íons em relação ao evento eletrônico, obtém-se a distribuição de tempos característica das diferentes espécies iônicas presentes no experimento [25].

Enquanto os tempos de voo dos elétrons estão geralmente na faixa de nanossegundos, os íons levam vários microssegundos para alcançar o detector. Essa diferença de escalas temporais permite tomar o instante de detecção do elétron como uma boa aproximação do momento de formação do íon, dentro de margens de erro razoáveis. Ao correlacionar as partículas registradas durante a análise dos dados, é

então possível identificar os pares fotoelétron–fotoíon originados do mesmo evento de fotoionização [25,26].

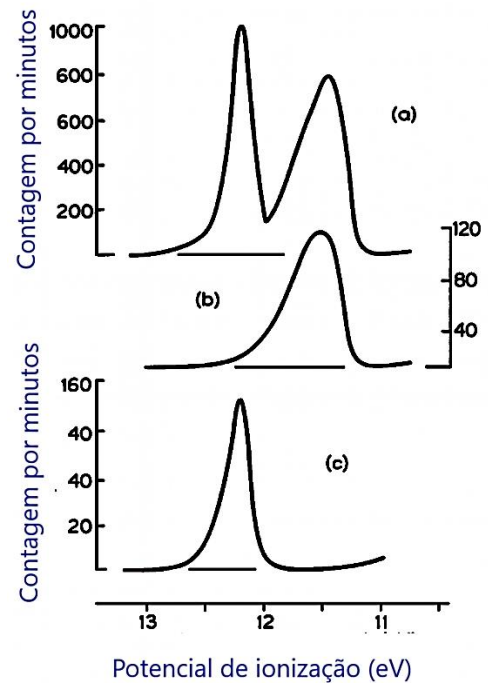


**Figura 10.** Esquema de uma configuração experimental PEPICO.

Apesar dos avanços recentes, o método PEPICO ainda exige taxas de contagem relativamente baixas por pulso de fóton, de modo a minimizar coincidências acidentais. Isso geralmente requer o uso de uma fonte de fótons contínua ou com alta taxa de repetição. Em muitas aplicações, emprega-se o método de imagens de elétrons e íons em conjunto com radiação síncrotron como fonte de fótons, o que oferece maior controle sobre as propriedades da radiação. A radiação síncrotron é emitida por pacotes de elétrons que circulam em um anel de armazenamento a velocidades próximas à da luz, gerando pulsos de luz amplamente sintonizáveis com taxas de repetição da ordem de dezenas a centenas de megahertz. Essa característica torna a radiação síncrotron particularmente adequada para experimentos de coincidência [27]. Em instalações típicas, linhas de luz dedicadas utilizam óptica dispersiva para fornecer radiação sintonizável em uma ampla faixa de energias.

Na técnica PEPICO, os espectros apresentam forma semelhante aos obtidos em medidas de TPES simples. No entanto, nessa abordagem, é registrada uma série de espectros individuais, cada um correspondente aos fotoelétrons detectados em coincidência com um íon específico formado durante o processo de dissociação subsequente à ionização. A Figura 11 ilustra os espectros de fotoelétrons referentes às duas primeiras bandas de ionização da molécula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obtidos por meio da técnica PEPICO [28].

Na técnica de coincidência limiar fotoelétron–fotoíon (TPEPICO, *Threshold Photoelectron Photoion Coincidence*),



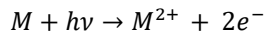
**Figura 11.** Espectros de fotoelétrons referentes às duas primeiras bandas de ionização da molécula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a) Todos os elétrons b) elétron em coincidência com o íon  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^+e$  c) elétron em coincidência com o íon  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ . [28]

emprega-se uma fonte de luz de energia variável, como radiação síncrotron, que permite a detecção de elétrons com energia cinética muito próxima de zero, denominados elétrons de limiar, em coincidência com os íons gerados. Essa abordagem apresenta eficiência de coleta de elétrons significativamente maior do que em experimentos PEPICO convencionais e oferece resolução de energia eletrônica superior, tipicamente da ordem de  $\pm 5$  meV. Por essa razão, a maior parte dos experimentos de coincidência modernos utiliza fontes de fótons sintonizáveis combinadas com a detecção de elétrons de limiar.

Uma versão de altíssima resolução da técnica TPEPICO emprega a ionização por campo pulsado de estados de Rydberg de alto número quântico principal, gerados por radiação de alta frequência, para produzir elétrons com energia cinética praticamente nula, conhecidos como elétrons ZEKE (ZEKE, *Zero Kinetic Energy*). Quando esses elétrons são detectados em coincidência com os íons correspondentes, a técnica é denominada FPI-TPEPICO (*Field-Pulsed Ionization Thresholds Photoelectron Photoion Coincidence*). Essa modalidade utiliza radiação síncrotron em arranjos de dois feixes ou de múltiplos feixes em instalações de luz síncrotron avançadas, permitindo alcançar resolução em energia ainda mais elevada [29].

## Técnica PEPECO e TOF-PEPECO

A ionização dupla por um único fóton é um fenômeno bem documentado que pode contribuir de forma significativa para os rendimentos de fotoíons mesmo em energias de fótons abaixo do limiar Auger [30]. Esse processo pode ser representado de maneira esquemática por:



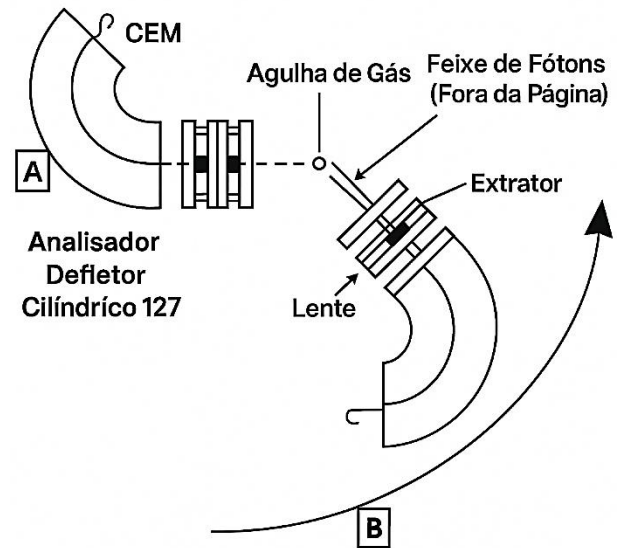
em que  $M$  é a espécie neutra,  $M^{2+}$  o dicátion formado e  $e^{-}$  os dois elétrons emitidos. Se as energias cinéticas dos dois elétrons produzidos na dupla fotoionização são medidas experimentalmente e a energia do fóton incidente é conhecida, a energia do estado dicatiônico acessado pode ser determinada por conservação de energia, de acordo com:

$$E(M^{2+}) = h\nu - E(e_1^{-}) - E(e_2^{-})$$

em que os dois termos na extrema direita da igualdade representam a soma das energias cinéticas dos dois elétrons.

As coincidências elétron-elétron constituem um método tradicionalmente utilizado para estudar a fotoionização dupla e os efeitos de correlação angular e energética entre os dois elétrons emitidos em átomos e moléculas [31]. Em fase gasosa, entretanto, a implementação prática da técnica de coincidência fotoelétron-fotoelétron (PEPECO, *Photoelectron-Photoelectron Coincidence*) [32] apresenta dificuldades consideráveis, pois a seção de choque de fotoionização dupla é, em geral, significativamente menor do que a de fotoionização simples. O aparato experimental típico é composto por dois analisadores de energia de fotoelétrons idênticos, posicionados em lados opostos de uma plataforma giratória, em um plano perpendicular ao feixe de fótons [33], como ilustrado na Figura 12. O gás-alvo é introduzido na região de interação por meio de uma agulha. Um dos analisadores opera em modo limiar, ajustado para coletar elétrons de energia cinética próxima de zero usando a técnica de campo penetrante [34], sendo praticamente insensível ao comportamento angular dos fotoelétrons. O outro analisador opera em modo convencional, detectando elétrons de energia finita com seleção angular.

Na técnica de coincidência limiar fotoelétron-fotoelétron (TPEPECO, *Threshold Photoelectron-Photoelectron Coincidence*), a fotoionização dupla é investigada pela detecção em coincidência de um elétron de limiar, com energia cinética muito próxima de zero, dentro de aproximadamente  $\pm 20$  meV, e de um elétron de energia finita. Com o uso de radiação síncrotron, é possível observar sinais de coincidência em energias de fótons abaixo do limiar nominal de ionização dupla, explorando contribuições de estados intermediários e canais indiretos [35].



**Figura 12.** Esquema de uma configuração experimental PEPECO. Adaptado de [33].

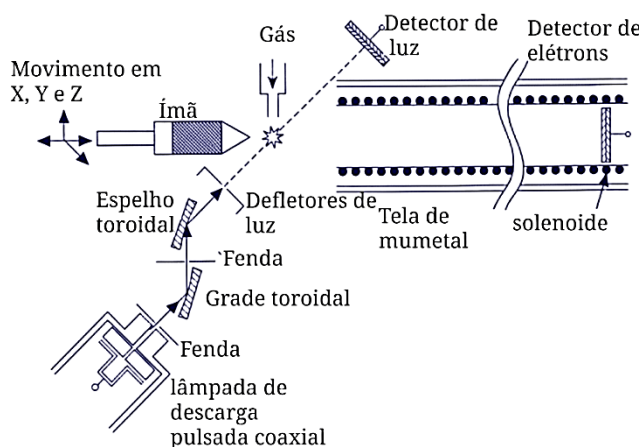
Em experimentos típicos, como os relatados por Thompson et al. [35], o analisador de limiar opera com resolução de energia em torno de 20 meV, o analisador convencional apresenta resolução de cerca de 50 meV e a largura de banda de energia do feixe de fótons é da ordem de 100 meV.

A técnica denominada coincidência fotoelétron-fotoelétron de tempo de voo (TOF-PEPECO, *Time-of-Flight Photoelectron-Photoelectron Coincidence*) [36] registra todos os elétrons emitidos em um processo de fotoionização, produzindo espectros completos de dois elétrons que incluem o espectro do dicátion como uma de suas projeções. Os resultados fornecem não apenas o espectro do dicátion, mas também uma visão detalhada dos mecanismos envolvidos no processo de fotoionização, tanto diretos quanto indiretos [37].

Na técnica TOF-PEPECO, a ionização ocorre por meio de pulsos de radiação ultravioleta na fonte de um espectrômetro de tempo de voo equipado com um tubo de voo magnético. O equipamento registra os tempos de voo de ambos os elétrons emitidos em coincidência [37]. A Figura 13 apresenta uma representação esquemática do aparato experimental. Após a ionização, os elétrons são guiados ao longo do tubo por um campo magnético gerado por um solenoide, com intensidade de cerca de  $6 \times 10^{-4}$  T. Antes de entrarem na região do solenoide, os elétrons são colimados por um campo magnético não homogêneo produzido por uma peça cônica de ferro maciço acoplada a um ímã permanente de terras raras, que atua como espelho magnético e possibilita a coleta de elétrons em praticamente todo o ângulo sólido

de  $4\pi$ . Portanto, em um ângulo em que as detecções podem ser obtidas em todas as direções possíveis.

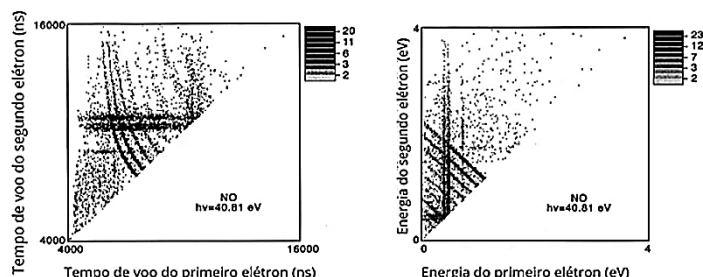
Um aspecto importante do sistema é que o conjunto magnético está montado sobre uma mesa de translação X–Y–Z, o que permite ajustes finos de posição. O alinhamento preciso nas direções X e Y é essencial para garantir alta resolução em energia. O solenoide é ainda blindado com uma camada de material de alta permeabilidade magnética (mumetal), que o protege do campo geomagnético terrestre, da ordem de  $5 \times 10^{-5}$  T. Embora relativamente fraco, esse campo pode perturbar as trajetórias dos elétrons e comprometer a precisão na determinação de suas energias e tempos de voo [38].



**Figura 13.** Esquema de uma configuração experimental TOF-PE-PECO. Adaptado de [36].

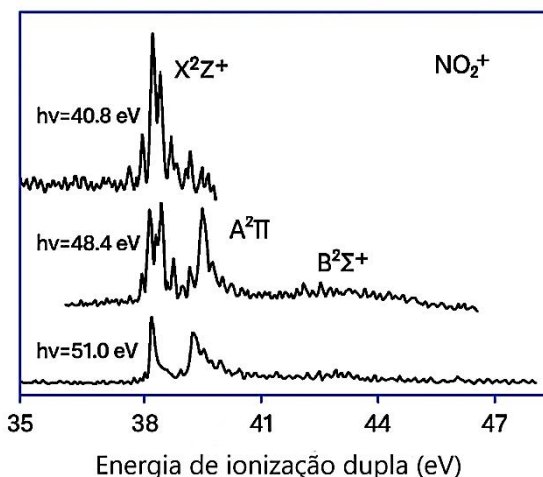
Para cada comprimento de onda (ou energia) da radiação utilizada, são medidos os tempos de voo dos dois elétrons emitidos em coincidência. A partir desses dados, constrói-se um mapa correspondente a cada comprimento de onda, no qual se representam, em dois eixos, os tempos de chegada dos elétrons ao detector ou, de forma equivalente, as suas energias cinéticas. A Figura 14 ilustra esse tipo de representação para dupla fotoionização para a molécula de NO, tanto na forma de mapa em função dos tempos de voo quanto na forma convertida para energias cinéticas [37].

Para obter um espectro que revele os estados finais alcançados na dupla fotoionização, Figura 15, para um determinado comprimento de onda, as informações referentes a cada par de elétrons detectados são convertidas em um espectro de intensidade em função da soma das energias cinéticas dos dois elétrons. Essa conversão corresponde, em termos do mapa bidimensional de energia (em que cada eixo representa a energia de um dos elétrons), a integrar a intensidade ao longo de diagonais de soma constante, isto é, linhas nas quais  $E_1 + E_2$  permanece constante.



**Figura 14.** Mapa da intensidade da dupla fotoionização para a molécula de NO a) em função dos tempos de chegada dos dois elétrons a uma energia de fóton de 40,8 eV (30,4 nm) b) em função das energias dos dois elétrons. Adaptado de [36].

Cada uma dessas diagonais está associada a um mesmo valor de energia total liberada na dupla ionização e, portanto, a um mesmo estado final do íon duplamente carregado.



**Figura 15.** Espectros do  $NO_2^+$  em 40,8, 48,4 e 51,0 eV com autoionização suprimida. Adaptado de [36].

### Considerações Finais

As técnicas espectroscópicas discutidas neste trabalho oferecem abordagens complementares para o estudo de processos de ionização em sistemas atômicos e moleculares, em particular na fase gasosa. A espectroscopia de fotoelétrons na região do ultravioleta (UPS) e de raios X (XPS) continua sendo uma das principais ferramentas para a determinação de energias de ionização simples e para a caracterização de estados eletrônicos de valência e de caroço. Em combinação com fontes de radiação monocromática e analisadores de alta resolução, esses métodos fornecem parâmetros de referência que são amplamente utilizados na validação de cálculos teóricos e na interpretação de espectros eletrônicos.

A espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a espectroscopia de fotoelétrons de limiar (TPES) estendem essa visão ao permitir, respectivamente, o acesso a energias de ionização dupla associadas a processos de relaxação eletrônica e a medidas de limiar com resolução de energia muito elevada. Essas técnicas são particularmente relevantes quando se busca distinguir estados eletrônicos próximos em energia ou compreender com mais detalhe a reorganização eletrônica subsequente à ionização.

As técnicas de coincidência, como PEPICO, TPEPICO, PEPECO e TOF-PEPECO, acrescentam uma dimensão adicional ao estudo de fotoionização ao correlacionar, evento a evento, as propriedades dos fotoelétrons e dos íons formados. Essa correlação possibilita selecionar íons com energia interna bem definida, estabelecer relações diretas entre canais de fragmentação e estados eletrônicos específicos e investigar mecanismos de ionização simples e múltipla com maior grau de detalhamento. Em particular, arranjos baseados em elétrons de limiar e espectrômetros de tempo de voo magnéticos permitem registrar espectros completos de dupla fotoionização e acessar estados dicatiônicos com alta resolução em energia.

Em conjunto, essas metodologias mostram que não existe uma técnica única que seja universalmente adequada para todas as situações. A escolha do método mais apropriado depende da natureza do sistema em estudo, da faixa de energias de interesse, das informações eletrônicas e estruturais desejadas e das condições experimentais disponíveis, em especial no que se refere à fonte de radiação e aos analisadores empregados. A contínua evolução de fontes de fótons sintonizáveis, de detectores mais sensíveis e de esquemas avançados de coincidência indica que a determinação experimental de energias de ionização e o estudo de processos de fotoionização múltipla devem permanecer como áreas ativas de pesquisa, em estreito diálogo com desenvolvimentos teóricos em estrutura eletrônica e dinâmica molecular.

## Referências

1-**Tentscher PR**. Calculated ionization energies, orbital eigenvalues (HOMO), and related QSAR descriptors of organic molecules: a set of 61 experimental values enables elimination of systematic errors and provides realistic error estimates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26: 29552-29567. <https://doi.org/10.1039/D4CP02342K>

2-**Slater JC**. *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. 1. McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.

3-**Lin L, Jacobs R, Ma T, Chen D, Booske J, Morgan D**. Work Function: Fundamentals, Measurement, Calculation,

Engineering, and Applications. *Phys. Rev. Applied*, 2023, 19: 037001.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.037001>.

4-**Stanton JF, Gauss J**. A simple scheme for the direct calculation of ionization potentials with coupled-cluster theory that exploits established excitation energy methods. *J. Chem. Phys.* 1999, 111: 8785-8788.

<https://doi.org/10.1063/1.479673>.

5- **Hollas, JM**. *Modern Spectroscopy*. 4th ed. Chichester, 2004.

6- **Suga S, Sekiyama A, Tusche C**. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer International Publishing, 2021.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-64073-6>.

7-**Ghosh PK**. *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1983.

8-**Hollenberg JL**. VIII-Energy states of molecules. *J. Chem. Educ.*, 1970, 47: 1-2. <https://doi.org/10.1021/ed047p2>

9- **Ellis A, Feher M, Wright T**. *Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies*. Cambridge University Press, New York, 2005.

10- **Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD, Chastain J**. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1992.

11-**Stevie FA, Donley CL**. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2020, 38: 063204.

<https://doi.org/10.1116/6.0000412>

12-**Hüfner S**. *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. 3rd ed., Springer, Berlin, 2003.

13-**Berntsen MH, Götzberg O, Tjernberg O**. An experimental setup for high resolution 10.5 eV laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy using a time-of-flight electron analyzer. *Rev. Sci. Instrum.* 2011, 82: 095113.

<https://doi.org/10.1063/1.3637464>

14-**Harper OJ, Chen NL, Boyé-Péronne S, Gans B**. Pulsed-ramped-field-ionization zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy: a methodological advance *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24: 2777-2784.

<https://doi.org/10.1039/D1CP04569E>

15-**Auger P**. Sur l'effet photoélectrique composé. *J. Phys. Radium*. 1925, 6: 205-208.

<https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500>.

- 16-**Narumand DH, Childs KD**. Auger Spectrometers: A Tutorial Review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2004, 34:139–158. <https://doi.org/10.1081/ASR-100100842>.
- 17-**Rye RR, Houston JE**. Molecular Auger spectroscopy. *Acc. Chem Res* 1984,17: 41–47. <https://doi.org/10.1021/ar00097a007>.
- 18- **Jayadev NK, Ferino-Pérez A, Matz F, Krylov AI, Jagau T-C**. The Auger spectrum of benzene. *J. Chem. Phys.* 2023, 158: 064109. <https://doi.org/10.1063/5.0138674>.
- 19-**Moddeman WE, Carlson TA, Krause MO, Pullen BP, Bull WE, Schweitzer GK**. Determination of the *K–LL* Auger Spectra of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 1971, 55: 2317–2336. <https://doi.org/10.1063/1.1676411>.
- 20-**Baer T, Tuckett RP**. Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 9698–9723. <https://doi.org/10.1039/C7CP00144D>.
- 21-**Villarejo D, Herm RR, Inghram MG**. Measurement of Threshold Electrons in the Photoionization of Ar, Kr, and Xe. *J. Chem. Phys.*, 1967, 46: 4995–4996. <https://doi.org/10.1063/1.1840677>.
- 22-**Villarejo D**. Measurement of Threshold Electrons in the Photoionization of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>\*. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48: 4014–4026. <https://doi.org/10.1063/1.1669729>.
- 23-**Baer T, Bodi A, Sztáray B**. Photoelectron–Photoion Coincidence Methods in Mass Spectrometry, (PEPICO). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier; 2017, p. 635–649. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11311-3>.
- 24-**Eland JHD**. Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy. *Int J Mass Spectrom. Ion Phys.* 1972, 8: 143–151. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(72\)80004-4](https://doi.org/10.1016/0020-7381(72)80004-4).
- 25-**Arion T, Hergenbahn U**. Coincidence spectroscopy: Past, present and perspectives. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2015, 200: 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.06.004>.
- 26-**Wiley WC, McLaren IH**. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, 26: 1150–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>.
- 27-**Fischer I, Pratt ST**. Photoelectron spectroscopy in molecular physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24: 1944–1959. <https://doi.org/10.1039/D1CP04984D>
- 28-**Danby CJ, Eland JHD**. Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy: II. Design and performance of a practical instrument. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1972, 8: 153–161. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(72\)80005-6](https://doi.org/10.1016/0020-7381(72)80005-6).
- 29-**Jarvis GK, Weitzel K-M, Malow M, Baer T, Song Y, Ng CY**. High-resolution pulsed field ionization photoelectron-photoion coincidence spectroscopy using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.* 1999, 70: 3892–3906. <https://doi.org/10.1063/1.1150009>.
- 30-**Price SD, Eland JHD**. An electron spectrometer to record gas phase photoelectron-photoelectron coincidence spectra following double photoionization. *Meas Sci Technol* 1992, 3: 306–315. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/3/3/010>.
- 31-**Miron C, Morin P**. High-resolution Inner-shell Photoionization, Photoelectron and Coincidence Spectroscopy. *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, Wiley, 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470749593.hrs066>.
- 32- **Turri G, Bolognesi P, Sugimoto H, Mathis J, Avaldi L**. Photodouble ionization of water studied by photoelectron-photoelectron coincidence experiments, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2019, 52: 07LT01. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab0904>.
- 33-**Dawber G, McConkey AG, Rojas H, Gulley N, King GC, Avaldi L, et al**. Photodouble ionization of atoms and molecules near threshold, *Can. J. Phys.* 1996, 74: 782–788. <https://doi.org/10.1139/p96-112>.
- 34-**S Cvejanovic, F H Read**. Studies of the threshold electron impact ionization of helium, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1974, 7: 1841–52. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/7/14/008>
- 35-**Thompson DB, Dawber G, Gulley N, MacDonald MA, King GC**. Observation of photo-double ionization of carbon monoxide below the adiabatic double-ionization potential bythreshold - photoelectron-photoelectron coincidence spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1997, 30: L147 <https://doi.org/10.1088/0953-4075/30/5/004>.
- 36-**Eland JHD, Ho SSW, Worthington HL**. Complete double photoionisation spectrum of NO. *Chem. Phys.*, 2003, 290: 27–34. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(03\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(03)00092-2)

37. **Eland JHD**. Complete double photoionisation spectra of small molecules via TOF-PEPECO measurement, Chem. Phys. 2003, 294: 171–186.

[doi:10.1016/j.chemphys.2003.08.001](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2003.08.001).

38-**Eland JHD, Wort FS, Lablanquie P, Nenner I**. Mass spectrometric and coincidence studies of double photoionization of small molecules. Z. Phys. D: At. Mol. Clusters. 1986;4:31–42.

<https://doi.org/10.1007/BF01432496>.