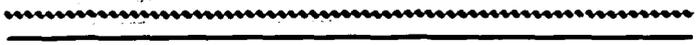


00523
39 A



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

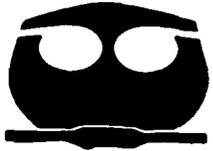


FACULTAD DE QUIMICA



ESPECTROMETRIA DE FOTOELECTRONES EN
ESCANDIO ATOMICO EN LA REGION DE LA
RESONANCIA GIGANTE $3p \rightarrow 3d$.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
PAUL OLALDE VELASCO



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

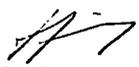
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

B

Jurado Asignado:

PRESIDENTE JOSE FEDERICO DEL RIO PORTILLA
VOCAL FERNANDO COLMENARES LANDIN
SECRETARIO JOSE IGNACIO JIMENEZ MIER Y TERAN
1er. SUPLENTE ROSA ISELA DEL VILLAR MORALES
2o. SUPLENTE ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:
Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM y Synchrotron Radiation Center
de la Universidad de Wisconsin.



Asesor del Tema: Dr. José I. Jiménez Mier y Terán.



Sustentante: Paul Olalde Velasco.

C

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con el apoyo del CONACyT al proyecto 32204-E.

Es para mí un honor y causa de mi más profundo compromiso agradecerle al pueblo de México, a la Universidad Nacional y a mis profesores la oportunidad de formarme e iniciarme académicamente.

Al honorable, paciente, generoso y virtuoso Dr. José Jiménez Mier y Terán quien sin duda es una referencia.

A los jurados: Dra. Ana Martínez, Dr. Fernando Colmenares y Dr. Federico del Rio por su tiempo dedicado a la lectura de este trabajo y sus valiosos comentarios.

Al Dr. Jesús Flores por el gusto de aprender de él, por su tiempo, por su confianza, por leer mi tesis y por sus acertados comentarios.

Al Dr. Scott Whitfield por el gusto de trabajar con él y por haber proporcionado los programas PEAKFIT y ANALYZE para el análisis de datos.

Al ICN de la UNAM por las facilidades prestadas para desarrollar este trabajo.

CONTENIDO

Introducción.3.

1. Fundamentos Teóricos.5.

Espectrometría de fotoelectrones, Efecto fotoeléctrico, Transiciones resonantes, Autoionización, Fotoionización, Sección Eficaz σ , Canal de Salida, Resonancias Gigantes y Parámetro de distribución angular de fotoelectrones β .

2. Espectrómetro.12.

2.1 Fuente de radiación.12.

2.1.1 Anillo de almacenamiento.13.

2.1.2 Ondulador.17.

2.1.3 Características y dominio de la radiación sincrotrónica.19.

2.1.4 Monocromador.20.

2.1.5 Rejillas de difracción.20.

2.2 Celda.21.

2.2.1 Sistema de vacío.21.

2.2.2 Cámara principal.22.

2.2.3 Horno.22.

2.2.4 Principio de operación.22.

2.3 Detección.24.

2.3.1 Analizadores Electrostáticos (ESAs).24.

2.3.2 Detector o "channeltron". 25.

2.3.3 Principio de operación.26.

2.4 Maneras de registrar un espectro de fotoelectrones.26.

2.4.1 Modo de espectrometría de fotoelectrones (PES).26.

2.4.2 Modo de estado iónico constante (CIS).27.

2.5 Calibraciones.27.**2.6 Determinación experimental del parámetro de Distribución Angular de Fotoelectrones β y de la Sección Eficaz Parcial de fotoionización σ .28.****3. Experimento.31.****4. Tratamiento de Espectros PES y CIS.35.***4.1 Tratamiento de espectros PES.35.**4.2 Tratamiento de espectros CIS para obtención de β y σ .37.***5. Resultados y Discusión.38.***5.1 Resultados de espectros PES.38.**5.2 Resultados Sigma (σ).40.**5.3 Resultados β .44.**5.3.1 β de las líneas 4s (3D) y 4s (1D).44.**5.3.2 β de la línea 3d (1S).45.***6. Conclusiones.46.****REFERENCIAS.47.**

INTRODUCCIÓN.

La espectroscopía es un área de la física que estudia las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Podemos hacer experimentos de absorción y emisión casi en toda la región del espectro electromagnético. Dependiendo de la región del espectro en la que trabajemos obtendremos diferente información sobre la estructura íntima de la sustancia con la que interactúa la radiación. La espectrometría de fotoelectrones es posible usando fotones con energía entre 8 eV y 1 keV (ultravioleta de vacío–rayos X blandos). En esta región del espectro el efecto fotoeléctrico domina sobre la dispersión Compton. Por lo anterior la relación de Einstein para tal efecto es válida y nos permite extraer información sobre la densidad electrónica en las capas de valencia. Radiación sincrotrónica es radiación electromagnética producida por una partícula cargada moviéndose en trayectoria circular a velocidades cercanas a la de la luz. Sus características son alta intensidad, estrecho ancho de línea, ausencia de líneas satélites, es linealmente polarizada, continua y sintonizable. La espectrometría de fotoelectrones utilizando radiación sincrotrónica es una poderosa herramienta para estudiar la estructura atómica y molecular que comenzó su vertiginoso desarrollo en la década de los 60's. En el dominio de la espectrometría de fotoelectrones las propiedades de los sistemas cuánticos mas frecuentemente determinadas son: la sección eficaz parcial de fotoionización σ , el parámetro de distribución angular de fotoelectrones β y tanto las energías cinéticas de fotoelectrones como de electrones Auger.

Mientras por un lado abundan determinaciones experimentales de fotoionización en átomos de capa cerrada, específicamente para gases nobles, hay relativamente pocos estudios correspondientes a átomos de capa abierta. Los átomos de capa abierta son especialmente importantes por presentar generalmente una distribución de carga no esférica en el estado base. Esto da lugar a efectos interesantes que no aparecen en átomos de capa cerrada [Whitfield, 2001]. Además, cualquier intento por comprender el proceso de fotoionización de una manera más profunda debe ir más allá del estudio sobre átomos de capa cerrada que son un poco menos del 20% del total de elementos naturales que conocemos. Los metales de transición son interesantes por presentar electrones en capa "d". El átomo de Sc con un solo electrón 3d y configuración en el estado base [Ar]3d4s²(²D_{3/2}), es el más simple átomo de capa abierta en tener una subcapa d parcialmente llena. Se ha observado en átomos de capa abierta, especialmente en metales del bloque "d" que transiciones de electrones 3p hacia la capa 3d hacen aparecer resonancias gigantes en las secciones eficaces parciales de fotoionización 3d y 4s. Whitfield y colaboradores [Whitfield, 2001] obtuvieron las secciones eficaces parciales de fotoionización para las líneas principales 3d y 4s así como satélites asociados (estados excitados del ion) en la región de la resonancia gigante 3p→3d (29 ≤ hv (eV) ≤40.4). Su experimento reveló una compleja estructura que no había sido observada. Tan solo en acoplamiento LS existen nueve estados iónicos finales y 32 canales de salida involucrados en la fotoionización de las subcapas 3p, 3d y 4s [Whitfield, 2001].

En junio del 2001 participé en un experimento buscando complementar el trabajo de Whitfield y colaboradores. El objetivo del estudio fue obtener el parámetro de distribución angular de fotoelectrones β para las líneas principales 4s y 3d en la región de la resonancia gigante 3p→3d. El experimento fue conducido en el Synchrotron Radiation Center de la Universidad de Wisconsin. La radiación se extrajo de un ondulator por medio de la línea

PGM. Hemos encontrado un comportamiento dinámico de β como función de la energía de fotones muy similar entre las dos líneas $4s$ claramente diferenciado de la línea $3d$.

En este trabajo se hace un recorrido sobre un mínimo de los fundamentos teóricos necesarios para comprender la espectrometría de fotoelectrones. Se describen los componentes del espectrómetro utilizado así como sus modos de operar y la información que nos dan. La descripción del espectrómetro es acompañada de los fundamentos físicos implicados y en algunos casos el principio de operación. Se detallan las condiciones en la que se realizó el experimento. Se presentan algunos de los espectros obtenidos y el tratamiento que hubo de hacerse a estos para llegar a β y σ . Por último se muestran los resultados obtenidos y las conclusiones.

1. Fundamentos Teóricos

En esta sección se hace un repaso de las bases teóricas necesarias para comprender la espectrometría de fotoelectrones. Esta es un área de la física dedicada al estudio de los fotoelectrones producidos tras incidir radiación electromagnética ionizante sobre átomos, moléculas y sólidos. Nos da información sobre la estructura de estos sistemas y su entorno químico. Para energía de fotones entre los 8 eV y los 10 keV el efecto fotoeléctrico domina sobre la dispersión Compton, el primero está íntimamente relacionado a los procesos de fotoionización y nos da información de la densidad electrónica en las capas de valencia. En la espectrometría de fotoelectrones utilizando radiación sincrotrónica las propiedades que frecuentemente se determinan para los sistemas cuánticos son: la sección eficaz parcial de fotoionización σ , el parámetro β de distribución angular de los fotoelectrones, las energías de amarre de fotoelectrones y las energías cinéticas de electrones Auger. La sección eficaz se refiere a la probabilidad de que se dé la fotoionización. La distribución angular de fotoelectrones está a su vez relacionada con la sección eficaz y nos habla de la manera en que se distribuyen espacialmente los fotoelectrones producidos durante la fotoionización. Los procesos de llenado de huecos en capas internas producen electrones denominados Auger. Al finalizar la lectura de este capítulo se tendrá una idea de la importancia de la espectrometría de fotoelectrones como herramienta para determinar la estructura de sistemas cuánticos, mediante la determinación de las secciones eficaces de fotoionización y las determinaciones del parámetro β de distribución angular de fotoelectrones.

En una primera aproximación el *efecto fotoeléctrico* es un proceso mediante el cual pueden emitirse electrones de la superficie de un metal tras hacer incidir luz sobre la superficie de éste, a estos electrones emitidos se les llama fotoelectrones, esto fue descubierto por Hertz en 1887 mientras estudiaba la chispa eléctrica que se producía al hacer una descarga entre dos placas metálicas. Hertz observó que tras la primera chispa se producía una segunda en la placa negativa, posteriormente se convenció de que la luz producida por la primera chispa generaba la segunda por fotoemisión. J. J. Thomson en 1899 demostró que el efecto fotoeléctrico inducido por la luz ultravioleta consistía en electrones. En 1902 Lenard descubrió que la energía del fotoelectrón se incrementaba al crecer la frecuencia de la luz incidente, finalmente, en 1905 Einstein publica su teoría del cuanto de luz y explica en base a ésta el efecto fotoeléctrico [Cruz].

En la Figura 1 se muestra un diagrama simplificado de los niveles de energía de un ion representativo de un metal de transición. Los electrones ocupan las distintas subcapas de las capas K, L y M. La capa K tiene 2 electrones $1s$, la capa L tiene dos subcapas, la $2s$ con dos electrones y la $2p$ con seis electrones. La capa M tiene tres subcapas, la $3s$ con dos electrones, la $3p$ con seis electrones y la $3d$ que puede tener hasta 10 electrones. El número atómico es el que determina de qué elemento químico se esté hablando. Si el elemento es eléctricamente neutro el número de protones es el mismo que el de electrones. En este caso con 21 electrones ($Z = 21$) hablamos de el escandio (Sc). La subcapa $4s$ de la capa N energéticamente está ligeramente abajo de la subcapa $3d$.

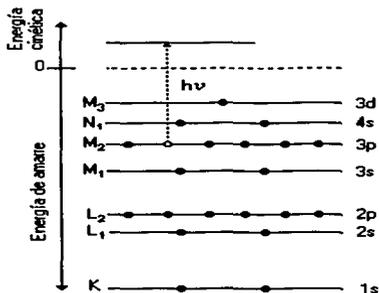


Figura 1. Niveles de energía del escandio. Las líneas continuas indican la posición de las subcapas. El dibujo no es a escala. Por interacción con radiación electromagnética un electrón $3p$ es promovido al continuo con una energía cinética igual a la diferencia entre $h\nu$ y la energía de amarre característica del electrón.

Los niveles de energía de amarre están considerados respecto al nivel de ionización, marcado por una línea horizontal de guiones en la Figura 1 y todos son negativos. Por encima de este nivel de ionización se encuentra un continuo de energía en el que cualquier electrón está desligado del átomo. Un fotón de energía $h\nu$, indicado por la flecha de puntos en la figura puede promover un electrón desde alguna de las subcapas hasta el continuo. Para que esto pase, la energía $h\nu$ del fotón debe ser igual o mayor a la energía de amarre E_A del electrón para la subcapa correspondiente. Entonces la energía de amarre E_A es la energía mínima característica que se debe proporcionar al sistema para que se dé la excitación de un electrón desde esa subcapa hasta el continuo. En la Figura 1 la energía de amarre corresponde a la diferencia en energía entre la línea de guiones y las líneas continuas que indican la posición de las subcapas. Si la energía de los fotones $h\nu$ es mayor a la energía de amarre E_A , por conservación de la energía el electrón sale con el exceso en forma de energía cinética $E_{c.e.}$. En la Figura 1 como resultado de la promoción del electrón $3p$ al continuo o a un estado resonante excitado del átomo (Figura 2), se crea un hueco en la subcapa correspondiente. El llenado de ese hueco se da por procesos Auger o de emisión de rayos X característicos.

La ecuación que describe éste balance es conocida como la ecuación de Einstein del fotoefecto

$$h\nu = E_{c.e.} + E_A \quad (1)$$

y es la base de la espectrometría de fotoelectrones [Krause,1980]. Si el proceso de fotoionización tiene lugar con fotones de energía $h\nu$ bien definida, la energía cinética de los fotoelectrones E_{c_e} relacionada con la energía de amarre E_A (que es una característica del elemento y de su entorno químico) nos permite construir un espectro de fotoelectrones (PES) graficando la energía cinética de los fotoelectrones producidos contra el número de ellos contados, como resultado de esto se obtienen fotopicos centrados en algún valor de energía cinética correspondiente a la energía de amarre de cada fotoelectrón. Entonces para capas externas de los átomos un espectro PES es un excelente indicador de la densidad electrónica de los estados de valencia. El efecto fotoeléctrico es pues un proceso físico resultado de la interacción entre radiación electromagnética y los electrones de la materia que nos da información sobre su estructura.

Para una descripción más detallada de la interacción de un fotón γ (con energía $h\nu$, momento angular j , y paridad π) con un átomo A_0 (caracterizado por su energía total en el estado base E_0 , momento angular total J_0 , paridad π_0), la ecuación (1) se puede escribir en forma de reacción:



donde el átomo ionizado está caracterizado por los parámetros del estado final E_f, J_f, π_f y el fotoelectrón por E_{c_e}, l, s, j, π_e . La reacción (2) se ha escrito para el caso de la eyección de un sólo electrón del átomo en una interacción dipolar eléctrica; para sistemas más complejos se deben incluir términos y parámetros adicionales. Toda interacción entre fotones y átomos debe de respetar el balance de energía, de momento angular y de paridad. Para el caso particular de la fotoionización los balances serían:

$$E_{c_e} = h\nu + (E_0 - E_f), \quad (3)$$

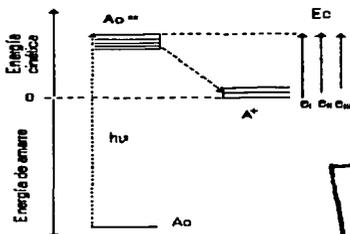
$$J_0 + j_\gamma = J_f + s + l \quad (4)$$

y

$$\pi_0 \cdot \pi_\gamma = \pi_f \cdot \pi_e = -\pi_0 = (-1)^l \pi_f \quad (5)$$

Se ha encontrado que por encima del nivel de ionización existen estados excitados del átomo en los que aun conserva al electrón como parte de él. Si la energía $h\nu$ de los fotones coincide con la diferencia en energía entre cierta subcapa y algún estado excitado del átomo se tendrá una *transición resonante*, pero dado que estos estados son muy inestables se producirá la emisión de un electrón. Lo anterior se conoce como proceso de *autoionización o efecto Auger resonante* [Krause,1984]. El ión formado puede quedar en el estado base o en un estado excitado. En la Figura 2 se muestra una transición resonante en la que un átomo A_0

en su estado base por interacción con radiación electromagnética $h\nu$ es llevado un estado A_0^{**} , seguido por el decaimiento a niveles de energía del ion en su estado base o excitados con la correspondiente formación de un fotoelectrón. Los procesos de autoionización también respetan los balances de energía, paridad y momento angular.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2. Transiciones resonantes de un átomo en su estado base A_0 a estados excitados A_0^{**} por interacción con radiación electromagnética $h\nu$, seguido por el decaimiento a niveles de energía del ion en su estado base o excitados con la correspondiente formación de un fotoelectrón.

Ya sea que se forme el ion directamente por fotoefecto o por decaimiento de estados excitados del átomo, **fotoionización** es el proceso por el cual un fotón es absorbido por un sistema cuántico seguido por la eyección de un electrón. La **sección eficaz de fotoionización** es la probabilidad por unidad de área por unidad de tiempo para que un fotón de cierta energía pueda ser absorbido por un átomo y este emita un fotoelectrón. El término sección eficaz es parecido al término sección transversal utilizado en los procesos clásicos de dispersión. Imaginemos que tenemos un haz de proyectiles dirigidos hacia un objetivo, si se hace un corte transversal al objetivo, este corresponderá al área de posible impacto que vería el proyectil dirigiéndose hacia él. Usando como proyectiles fotones y como objetivo un átomo, teniendo caracterizada tanto la energía de los fotones $h\nu$ como su flujo $I(h\nu)$ en (Número de fotones / cm^2 s), con un detector colocado después de que los fotones impactan el átomo podemos saber la cantidad de fotones absorbidos por el átomo por unidad de tiempo $P(h\nu)$ a esa energía de fotones $h\nu$. Entonces la sección eficaz está definida como [Yeh]

$$\sigma(h\nu) = P(h\nu) / I(h\nu), \quad (6)$$

de modo que le sección eficaz es un área ficticia que representa la fracción de fotones incidentes que serán absorbidos en el proceso de fotoionización. Cuando el haz de fotones viaja una distancia dx en un objetivo que tiene n átomos por unidad de volumen, el número de átomos que puede absorber un fotón es $n dx$, y el número total de fotones absorbidos (o de fotoelectrones generados) dl , se relaciona con I por

$$\frac{dI}{I} = -n\sigma dx \quad (7)$$

que al ser integrada es

$$I(x) = I_0 e^{-n\sigma x} \quad (8)$$

donde I_0 es el flujo de fotones previo a interactuar con la muestra. La unidad en que se expresa σ es el barn (10^{-24}cm^2).

Los fotones con energía en el ultravioleta de vacío-rayos X blandos ($10 < h\nu(\text{eV}) < 1\text{k}$) sólo pueden excitar los electrones de valencia en las subcapa más externa del átomo. En este caso la sección eficaz de fotoionización del átomo es determinada por esta subcapa. Cuando la energía de los fotones es mucho mayor, los electrones en más de una subcapa pueden ser excitados y la sección eficaz de fotoionización es ahora la suma de las secciones parciales de fotoionización de cada subcapa:

$$\sigma_T = \sum_{nl} \sigma_{nl} \quad (9)$$

donde nl es el número cuántico de cada subcapa.

En un nivel más detallado la sección eficaz nos habla de la probabilidad de que se de la fotoionización. En la mecánica cuántica la representación del proceso de fotoionización en notación de Dirac es la siguiente:

$$\langle \Phi_f | \gamma | \Phi_0 \rangle \quad (10)$$

donde Φ_0 representa un átomo en su estado base A_0 , γ representa la perturbación externa en este caso al fotón y Φ_f es el estado al que llega el sistema después de interactuar con el fotón. Si el elemento de matriz es igual a cero la fotoionización no es posible. En este punto es importante hacer notar que la función Φ_f del estado final cuando sólo existe un estado del ion es el producto de la función de onda Φ_{A^+} del ion producido por la función de onda Φ_e del correspondiente fotoelectrón,

$$|\Phi_f\rangle = |\Phi_{A^+}\rangle |\Phi_e\rangle \quad (11)$$

sin embargo el ion puede existir en su estado basal o en diferentes estados excitados, claramente el fotoelectrón correspondiente al estado basal del ion tendrá más energía cinética que los fotoelectrones producidos por los subsecuentes estados excitados (Figura 2). A cada sistema constituido por el ion (ya sea en su estado base o cualquier estado excitado) y su fotoelectrón se le conoce como *canal de salida*. En cualquier caso el estado final puede ser representado como una combinación lineal de las funciones de onda de los diferentes canales de salida, donde la función de onda de cada canal contribuye en diferente proporción en la descripción de cada uno de los posibles estados finales, entonces para el caso de la Figura 2 con tres canales de salida:

$$|\Phi_f\rangle = |\Phi_{A^+}\rangle |\Phi_e\rangle = \alpha |n_1 l_1 k_{e1} l_{e1}\rangle + \beta |n_2 l_2 k_{e2} l_{e2}\rangle + \gamma |n_3 l_3 k_{e3} l_{e3}\rangle \quad (12)$$

donde n es el número cuántico principal en el que queda el ion, l y l_e son los momentos angulares orbitales del ion y el fotoelectrón, k la energía cinética del fotoelectrón y los coeficientes α , β y γ son números complejos que nos dicen en que proporción contribuye cada una de las funciones de onda de cada canal de salida a la función de onda del estado final Φ_f del sistema; además al elevar estos coeficientes al cuadrado tenemos la probabilidad de que ocurra la fotoionización por ese canal, en otras palabras la sección eficaz parcial de fotoionización. En un espectro de fotoelectrones (PES) cada fotopico corresponde a una sección eficaz parcial de fotoionización. La suma de las secciones eficaces parciales de fotoionización nos da según la ecuación (9) la **sección eficaz total de fotoionización**. Ahora cuando la sección eficaz parcial de fotoionización es medida a un ángulo específico es denominada **sección eficaz parcial diferencial** $d\sigma_f/d\Omega$ y, como se verá en el siguiente punto, está relacionada con σ_{of} por el parámetro de distribución angular o de asimetría β . Si en un espectro de fotoelectrones referimos el número de eventos contados para cada uno de los canales de fotoionización al pico más grande, o al número total de eventos estaremos hablando de una **sección eficaz parcial diferencial relativa de fotoionización**.

Dado que la sección eficaz de fotoionización depende de Φ_0 y Φ_f , el efecto fotoeléctrico es una prueba directa de las propiedades atómicas y moleculares tanto del estado basal como de los estados finales. Así que la teoría se debe concentrar en calcular las mejores Φ_0 y Φ_f con las menores aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger o Dirac [Krause, 1980]. Hay que hacer énfasis en que la determinación de la sección eficaz de fotoionización se debe hacer continuamente como función de la energía de los fotones, y que esto es posible gracias a la radiación sincrotrónica.

Un fenómeno interesante observado en átomos de capa abierta ocurre cuando un electrón hace una transición resonante hacia una capa que tiene el mismo número cuántico principal. Por ejemplo en metales de transición con configuración en el estado base $3p^6 3d^x 4s^2$, transiciones de electrones $3p$ hacia la capa $3d$ hacen aparecer **resonancias gigantes** en las secciones eficaces $3d$ y $4s$. Se ha demostrado que las resonancias gigantes en la sección eficaz de fotoionización de todos los sistemas estudiados hasta hoy son de naturaleza multielectrónica [Kutzner]. Históricamente en 1984 el Dr. Manfred Krause descubrió la "resonancia gigante" $3p$ $3d$ mientras trabajaba con Mn [Krause, 1984]. Su monocromador no tenía buena resolución y solo vio una resonancia, diez años después S. B. Whitfield y el Dr. Krause repitieron el experimento con una mayor resolución y encontraron que la resonancia gigante estaba formada en realidad por varias resonancias [Whitfield, 1994].

La otra propiedad importante determinada en el dominio de la espectrometría de fotoelectrones es la **distribución angular de los fotoelectrones**, esta es una medida específica de las dinámicas de fotoionización. En esta sección se deduce la expresión matemática que la representa.

La distribución angular de los fotoelectrones está caracterizada por los coeficientes B_n en una expansión de Legendre [Krause, 1980]:

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{of}}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_n(\cos\theta) \quad (13)$$

En la aproximación dipolar eléctrica todos los coeficientes son cero excepto para B_0 que siempre vale 1 y para B_2 . Entonces B_2 es el único parámetro que determina la distribución

angular, suponiendo radiación no polarizada y el objetivo orientado aleatoriamente de la ecuación (13) se obtiene

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{of}}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{of}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (14)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de los fotoelectrones y el vector de polarización E , el término $(3 \cos^2 \theta - 1)/2$ es el que corresponde a $(\cos \theta)$ para P_2 , y $B_2 = \beta_{of}$, donde β_{of} es el parámetro de asimetría. Nuevamente dentro de la aproximación dipolar eléctrica, la distribución angular de los fotoelectrones por fotones parcialmente polarizados está dada por

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{I_x \sigma_{of}}{I_0 4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{of}}{2} (3 \cos^2 \theta_x - 1) \right] + \frac{I_y \sigma_{of}}{I_0 4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{of}}{2} (3 \cos^2 \theta_y - 1) \right] \quad (15)$$

si los fotones se propagan a lo largo del eje z la intensidad total de la radiación (I_0) es la suma de sus componentes tanto en x como en y , de modo que $I_0 = I_x + I_y$ e introduciendo la polarización $p = (I_x - I_y)/I_0$ se tiene que

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{of}}{4\pi} \left\{ 1 - \frac{\beta_{of}}{4} \left[(3 \cos^2 \theta_z - 1) - 3p(\cos^2 \theta_x - \cos^2 \theta_y) \right] \right\} \quad (16)$$

utilizando la relación geométrica $\cos^2 \theta_x + \cos^2 \theta_y + \cos^2 \theta_z = 1$ para el caso especial cuando $\theta_z = 90^\circ$ sustituyendo en (15) y reorganizando

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{of}}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{of}}{4} (1 + 3p \cos 2\theta) \right] \quad (17)$$

donde $d\sigma_{of}/d\Omega$ es proporcional al número de fotoelectrones que fluye por unidad de ángulo sólido, $\sigma_{of}/4\pi$ es el flujo total de fotoelectrones en el ángulo sólido, β_{of} es el parámetro de distribución angular y donde θ es el ángulo en el plano xy entre el fotoelectrón y el vector eléctrico.

De la discusión anterior se puede concluir que la espectrometría de fotoelectrones (cuya base es la ecuación del fotoefecto de Einstein) utilizando radiación sincrotrónica es una poderosa herramienta que nos permite inferir sobre la estructura de la materia. En este contexto la determinación de las secciones eficaces parciales de fotoionización y de la distribución angular de los fotoelectrones que están íntimamente relacionadas entre sí, nos dan amplia información sobre los niveles de energía de los sistemas cuánticos, su momento angular y su paridad. De hecho para que una transición resonante o un estado final del ion sea permitido debe existir un balance de energía, de momento angular y de paridad entre el lado derecho e izquierdo de la ecuación (2).

2. Espectrómetro.

En este capítulo se presenta el espectrómetro de fotoelectrones utilizado, sus componentes y modos de operar así como algunos fundamentos físicos que facilitan el entendimiento de la técnica. Independientemente de la región del espectro electromagnético en que se trabaje, todo espectrómetro consta básicamente de tres partes fundamentales: la fuente de radiación, la celda o dispositivo donde sucede la interacción entre la radiación proveniente de la fuente con la muestra en estudio y el sistema de detección.

La espectrometría de fotoelectrones es posible cuando se utiliza radiación electromagnética en el intervalo comprendido entre el ultravioleta de vacío y los rayos X. La radiación sincrotrónica abarca un amplio intervalo en energía (desde el infrarrojo hasta rayos X). Sus características la hacen ser una herramienta valiosa para comprender la estructura atómica y molecular. Con ayuda de una rejilla y espejos es posible sintonizar la energía de fotones que se necesite para dirigirlos hacia una estación de trabajo. Por esta razón se incluye una sección que describe el funcionamiento básico de una rejilla plana de difracción. Los espejos son utilizados tanto para afocar como para dirigir la radiación a su objetivo. Los elementos ópticos suelen ir colocados antes o después de la celda, en nuestro caso se encuentran entre la fuente y la celda. En la parte que corresponde a la celda se describen tanto el sistema de vacío como el principio de operación del horno. Este último es necesario para producir los vapores de los átomos y es en el donde se da la interacción de la radiación con la materia. El horno es un crisol de tantalio que se calienta resistivamente tras ser cargado con el metal a estudiar. Tiene un orificio alineado al capilar por el que pasa la radiación electromagnética proveniente de la fuente. Al incidir la radiación electromagnética sobre la nube de átomos producida dentro del horno se emiten fotoelectrones que salen por dos rendijas hacia los analizadores electrostáticos (ESAs) los cuáles al final tienen los multiplicadores de electrones (channeltrons o CEMs) produciendo un pulso eléctrico por cada electrón entrante. Tanto los analizadores electrostáticos como los "channeltrons" constituyen el sistema de detección por ello se describe el funcionamiento de ambos. Con ayuda de equipo de cómputo se traducen los pulsos eléctricos provenientes de los "channeltrons" y se construyen los espectros. Se explican las maneras en que se puede operar el espectrómetro para obtener los espectros de fotoelectrones (PES) y de estado iónico constante (CIS) así como la información que nos dan. Se describen genéricamente las calibraciones que se deben hacer previas a la corrida para que los resultados sean confiables. Finalmente se detalla como se determinan experimentalmente la sección eficaz parcial de fotoionización y el parámetro de distribución angular β .

2.1. Fuente de radiación.

Sin esta no hay espectroscopia posible. Históricamente a principio de la década de 1960 la forma de producir rayos X sufrió un giro que transformó las esferas del quehacer humano relacionadas con su aplicación. En 1961 se publicó el primer trabajo que hacía uso de la radiación sincrotrónica para estudiar un sistema en una región cercana a los rayos X, en el ultravioleta de vacío [Jiménez]. Lo que antes se consideraba un estorbo en los aceleradores de partículas ahora se convertía en una extraordinaria fuente de radiación electromagnética de longitudes de onda en la región de ultravioleta de vacío y rayos X. Así surgió la utilización de la radiación sincrotrónica. A continuación se describe este tipo de radiación, las maneras de producirla, sus características y dominio.

2.1.1 Anillo de almacenamiento.

Los aceleradores de partículas son herramientas indispensables utilizadas principalmente en física de altas energías, los hay lineales y circulares. En los lineales las partículas cargadas viajan en línea recta. Son llevadas por ondas electromagnéticas guía y son afocadas por campo magnéticos aplicados en un gran número de puntos a todo lo largo de la trayectoria. En los circulares las partículas cargadas viajan en una órbita un gran número de veces, en cada vuelta un campo eléctrico E es aplicado en uno o mas puntos de la órbita para mantener la velocidad de las partículas que disminuye debido a pérdidas por emisión de radiación. El sincrotrón es de este tipo.

Para comprender el funcionamiento del sincrotrón primero se examina el movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme [Smith]. Suponemos que la velocidad de la partícula v está en dirección normal al campo magnético B (Fig. 3).

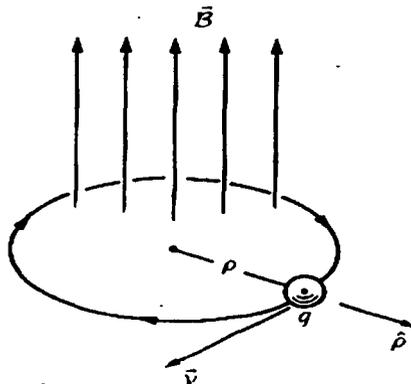


Figura 3. Partícula cargada moviéndose en presencia de un campo magnético uniforme tal que $v \perp B$.

La partícula viaja en una trayectoria circular de radio ρ donde la fuerza centripeta es igual a la fuerza de Lorentz del campo magnético:

$$m\bar{a} = \frac{mv^2}{\rho}(-\hat{\rho}) = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (19)$$

y entonces

$$\rho = \frac{mv}{qB} \quad (20)$$

La frecuencia angular a la cual circula la partícula es la frecuencia de Larmor,

$$\omega = \frac{v}{\rho} = \frac{qB}{m} \quad (21)$$

y la energía cinética de la partícula es

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 \quad (22)$$

Lo anterior es válido para una partícula no relativista. En los aceleradores de partículas modernos las partículas viajan a velocidades cercanas a la de la luz, de modo que debemos hacer consideraciones relativistas al tratamiento anterior [Smith]:

$$\rho = \gamma \left(\frac{mv}{qB} \right) = \frac{1}{qcB} \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}, \quad (23)$$

$$\omega = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{qB}{m} \right) = \frac{qc^2 B}{\varepsilon}, \quad (24)$$

$$Ec = (\gamma - 1)mc^2 = \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (25)$$

Aquí la energía total de la partícula es

$$\varepsilon = \gamma mc^2 = \gamma \varepsilon_0 \quad (26)$$

donde m es la masa de la partícula, y ε_0 es la energía en reposo de la partícula,

$$\varepsilon_0 = mc^2 \quad (27)$$

de manera que γ viene a ser la razón de la energía total de la carga a su energía en reposo

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{mc^2} \quad (28)$$

La Figura 4 nos muestra los elementos esenciales de un sincrotrón, veamos como funciona. Primero un paquete de partículas que usualmente viene de un acelerador de menor energía se inyecta al sincrotrón. Las partículas viajan dentro de una cámara de vacío que semeja un anillo circular de radio ρ . El campo magnético B que obliga a las partículas a seguir la trayectoria del anillo se logra por una serie de "imanes de doblado". Los "imanes que afocan" están distribuidos a lo largo del anillo para mantener la trayectoria de las partículas. Entonces las partículas pasan una vez cada ciclo por la cavidad de radiofrecuencia donde son aceleradas por un campo eléctrico de frecuencia angular ω_0 , lo cual incrementa su energía. Este proceso se repite en cada ciclo para mantener la energía cinética de las partículas ya que esta disminuye debido a pérdidas por emisión de radiación. La frecuencia angular a la que se mueven las partículas alrededor del anillo debe ser igual a la frecuencia angular del campo eléctrico,

$$\omega = \frac{qc^2 B(t)}{\epsilon(t)} = \omega_0, \quad (29)$$

condición conocida como resonancia. Esta relación es mantenida incrementando poco a poco el campo $B(t)$ de los "imanes de doblado" a medida que la energía $\epsilon(t)$ de la partícula se incrementa. En los sincrotrones una vez que las partículas alcanzan la energía deseada son desviadas del anillo por un "imán de eyección" para ser usadas en un experimento mientras que en un anillo de almacenamiento se hacen circular para producir radiación sincrotrónica.

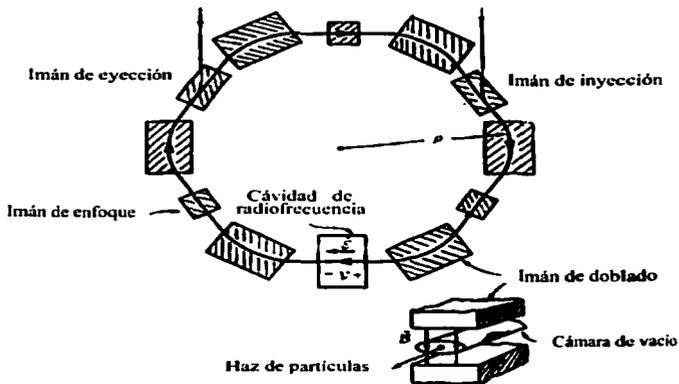


Figura 4. Componentes esenciales de un sincrotrón.

Es un principio de electrodinámica que toda carga acelerada emite radiación electromagnética. Particularmente una carga que se mueve en una trayectoria circular emite radiación en un patrón dipolar (patrón de Larmor) con el eje de simetría en la dirección de la aceleración centrípeta (Fig. 5 panel izquierdo). Si la velocidad de la carga es muy cercana a la velocidad de la luz el patrón dipolar de emisión en el marco de referencia de la carga se distorsiona fuertemente [Jiménez].

En la Fig. 5 se muestra una comparación entre el patrón espacial de emisión visto desde el marco de referencia que se mueve con la carga (panel izquierdo) y el patrón que se observa desde el laboratorio con forma de cono alrededor de la dirección instantánea de movimiento (panel derecho), de apertura angular igual a $1/\gamma$ [Jiménez].

La frecuencia de la radiación emitida que en el marco de referencia es igual a la frecuencia del movimiento circular, sufre un severo corrimiento Doppler hacia altas frecuencias. Recordemos este efecto con el ejemplo de la ambulancia, es común cuando transitamos en la calle que pase alguna ambulancia con su sirena, si uno está atento notará que a medida que la ambulancia se acerca el sonido que escuchamos es cada vez más agudo y cuando se aleja es cada vez más grave. Ocurrirá lo mismo si la fuente está fija (ambulancia) y uno es el que se acerca o se aleja de ella. Retomando nuestro caso, se encuentra que este corrimiento en frecuencia es en la dirección de un observador en el laboratorio y está dado por

$$f' = \gamma^3 f \quad (30)$$

donde f es la frecuencia en el marco de referencia que se mueve con la carga acelerada, y f' es la frecuencia que mide dicho observador en el laboratorio [Jiménez].

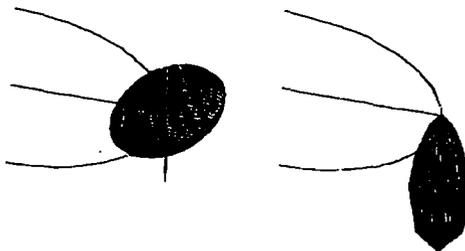


Figura 5. Patrón espacial de emisión de radiación electromagnética por una carga acelerada. Panel izquierdo: desde un marco de referencia que se mueve con la carga. Panel derecho: desde el laboratorio.

Radiación sincrotrónica es entonces la radiación electromagnética emitida por una carga moviéndose en trayectoria circular con velocidades cercanas a la de la luz.

En la actualidad es común lograr factores γ entre 1800 y 12000 (energías entre 0.9 y 6.0 GeV). La frecuencia de la radiación emitida como ya se dijo sufre un corrimiento Doppler desde la región de radiofrecuencias (GHz) hasta la región del ultravioleta de vacío o de rayos X [Jiménez].

2.1.2 Ondulador.

Un electrón que se mueve en una estructura magnética periódica sigue una trayectoria oscilante, y por consiguiente emite radiación. Es común encontrar en anillos de almacenamiento de segunda y tercera generación insertados en algún tramo de la trayectoria este tipo de estructuras. En la Figura 6 se muestra una estructura periódica formada por un arreglo de tres imanes con la secuencia Norte-Sur-Norte (NSN) en la parte superior y Sur-Norte-Sur (SNS) en la parte inferior. La línea senoidal corresponde a la trayectoria que sigue el electrón. El movimiento oscilante tiene lugar en el plano de la órbita [Jiménez].

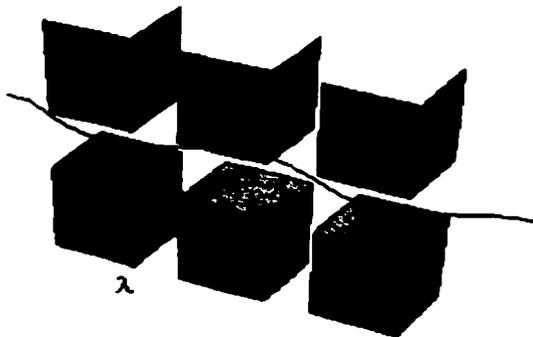


Figura 6. Movimiento de una carga en una estructura magnética periódica. Los bloques representan los polos de un imán con orientación NSN en la parte superior y SNS en la inferior. La trayectoria es senoidal.

Un electrón relativista emite radiación sincrotrónica en todos los puntos de esta trayectoria pero particularmente en las crestas y en los valles es emitida en la dirección del eje de la trayectoria. Un observador a lo largo de ese eje puede medir el efecto debido a la suma (interferencia constructiva) de la emisión en cada uno de estos puntos. Este efecto puede

extenderse agregando más imanes a la estructura. En la práctica la estructura magnética periódica se consigue utilizando imanes permanentes [Jiménez]. En un ondulator se da un efecto de interferencia constructiva en la emisión de un electrón a medida que este pasa por las distintas crestas, por lo que la emisión se refuerza para longitudes de onda iguales a las del periodo de la estructura magnética o cualquiera de sus armónicos. Igual que en el caso de una trayectoria circular simple, para un electrón relativista en un ondulator la longitud de onda de la radiación emitida experimenta una contracción Doppler de acuerdo con:

$$\lambda_n = \frac{\lambda_w}{2n\gamma^2} \left[1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right] \quad (31)$$

donde λ_w es la longitud del periodo del campo magnético, θ es el ángulo de observación respecto al ángulo de la trayectoria, n es el orden de la radiación y

$$K = \frac{eB\lambda_w}{2\pi mc} \quad (32)$$

es un parámetro adimensional conocido también como parámetro de deflexión que mide la intensidad del campo magnético en la estructura periódica. Para K menores o iguales a 1 tenemos un ondulator, y para K mayores un serpenteador. En un ondulator debido a efecto de interferencia, se observa emisión concentrada en la longitud de onda del modo fundamental ($n=1$) y en sus armónicos impares. De hecho, una característica de la emisión en un ondulator es que la intensidad de emisión en los armónicos pares es nula en el eje de la trayectoria [Jiménez].

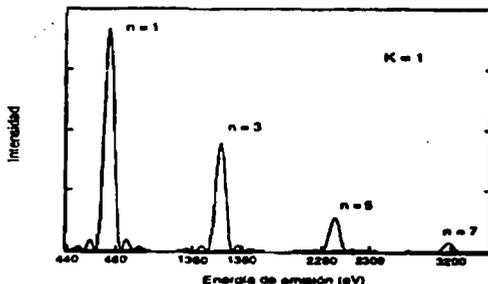


Figura 7. Espectro de emisión de un ondulator ($K=1$) en la dirección del eje de la trayectoria. La emisión del modo fundamental está centrada en 457 eV.

En la Figura 7 se muestra la distribución en frecuencias de la longitud emitida por un electrón por un ondulator. Las curvas se obtuvieron para una energía de emisión en el primer armónico de 457 eV, y para un observador situado a lo largo del eje de la trayectoria ($\theta = 0$) [Jiménez].

La emisión de radiación se concentra nuevamente en un cono, de apertura angular igual $1/\gamma^2$. La longitud de onda de emisión del modo fundamental y de los armónicos puede ser modificada si se altera el valor del parámetro K variando el valor del campo magnético B . En la práctica esto se logra variando el "gap" o distancia que existe entre los arreglos de imanes superior e inferior [Jiménez]. Si nos interesa aumentar la longitud de onda de la radiación emitida se disminuye la distancia y por el contrario si se desea disminuir la longitud de onda de la radiación se aumenta.

Para valores grandes de K se pierde el efecto de interferencia característico del ondulator, emitiéndose radiación en cada vez más armónicos, lo que da como resultado un espectro de emisión continuo teniéndose un serpeteador [Jiménez].

2.1.3 Características y Dominio de la radiación sincrotrónica.

Con un anillo de almacenamiento para producción de radiación sincrotrónica se cuenta con una fuente muy brillante de radiación, con un espectro de emisión preferentemente en la región de ultravioleta de vacío hasta rayos X (energías desde 8eV hasta decenas de keV) [Jiménez]. En esta región del espectro electromagnético se cuenta con muy pocas fuentes convencionales de radiación que tengan características como alta intensidad, estrecho ancho de línea y ausencia de líneas satélites [Krause, 1980]. Por ejemplo los fotones producidos por lámparas de descarga en gas, especialmente de He I (21.22 eV) y He II (40.8 eV), por rayos X provenientes de las líneas $M\zeta$ de Y a Mo (132-192 eV), y las líneas $K\alpha$ de F (676 eV), Mg (1.25 keV) y Al (1.49 keV) están demasiado espaciadas energéticamente como para abarcar el mapa completo de la sección eficaz parcial y total de fotoionización, inconveniente que no permite revelar claramente las propiedades dinámicas de átomos y moléculas [Krause, 1980]. Es entonces deseable e incluso crucial tener una fuente de fotones continua finamente sintonizable que tenga las características antes mencionadas. Esta necesidad la cubre la radiación sincrotrónica. Como ya se ha dicho las propiedades más frecuentemente determinadas en el dominio de la espectrometría de fotoelectrones utilizando radiación sincrotrónica son: la sección eficaz parcial de fotoionización, la distribución angular de fotoelectrones y las energías tanto de fotoelectrones como de electrones Auger [Krause, 1980].

Otra característica, que se obtiene de un análisis detallado de los procesos físicos de emisión, es que la radiación es linealmente polarizada en el plano de la trayectoria, con el vector del campo eléctrico paralelo al plano de la misma. Para ángulos de observación por encima y por debajo de la trayectoria se observa radiación elípticamente polarizada. Seleccionando adecuadamente el ángulo respecto de la trayectoria es posible obtener radiación circularmente polarizada [Jiménez].

Los electrones en el anillo de almacenamiento no se producen de forma continua. De hecho en los aceleradores las partículas aceleradas se agrupan en "paquetes". Esto da a la

radiación emitida una estructura temporal bien definida. Un observador que se encuentra en la trayectoria del haz verá radiación siempre y cuando pase frente a sí uno de esos "paquetes" de electrones. Algo así como lo que se observa en un faro.

2.1.4 Monocromador.

Para cualquiera de los mecanismos de producción de radiación sincrotrónica (trayectoria circular, ondulator, o serpenteador) es necesario contar con elementos ópticos que permitan extraer radiación útil hacia las estaciones de trabajo.

El monocromador, los espejos de afocamiento y reafocamiento son componentes importantes para optimizar el uso de los fotones obtenidos de una fuente de radiación sincrotrónica. En seguida se describe el funcionamiento básico de una rejilla de difracción.

2.1.5

Rejillas de difracción.

Las rejillas de difracción son ampliamente usadas en espectroscopia [Hollas]. Una rejilla de difracción consiste en una serie paralela de surcos sobre un material vidriado o metálico separados entre sí por una distancia muy pequeña, no sorprende encontrar rejillas donde la distancia entre los surcos sea de $1 \mu\text{m}$. Las rejillas son generalmente cubiertas en la superficie por un material reflejante como aluminio o algún otro metal, de manera que también funciona como espejo. La superficie puede ser plana o cóncava. Si se utiliza la rejilla plana deben preferentemente usarse espejos de enfoque, si se utiliza la cóncava no son necesarios ya que esta enfoca, dispersa y refleja la luz que incide sobre ella. La Figura 8 muestra como la luz blanca que incide sobre la rejilla de reflexión G es dispersada.

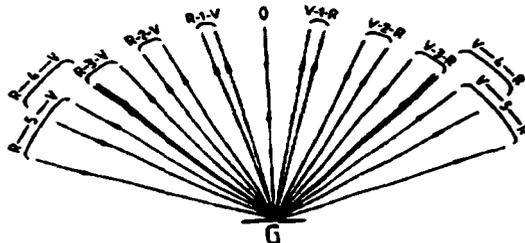


Figura 8. Varios ordenes de difracción provenientes de una rejilla plana de reflexión.

La ecuación general para difracción por una rejilla está dada por [Hollas]:

$$m\lambda = d(\text{sen}i + \text{sen}\theta)$$

donde i y θ son los ángulos de incidencia y reflexión ambos medidos con respecto a la normal a la superficie de la rejilla, d es el espacio entre cada surco, λ es la longitud de onda, y m ($=1, 2, 3, \dots$) el orden de la difracción. Para incidencia normal

$$m\lambda = d \sin \theta \quad (34)$$

tras derivar la expresión anterior y reorganizar se obtiene

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{(d \cos \theta)} \quad (35)$$

que es la dispersión angular producida por la rejilla. En la Figura 8 también se muestra como se incrementa la dispersión angular con el orden, la dispersión es de violeta (V) a rojo (R) en cada orden. El poder de resolución R de una rejilla está dada por

$$R = mN \quad (36)$$

donde N es el número total de surcos. Cuando se requiere alta dispersión y alta resolución debemos buscar tanto el orden m más alto que nos sea posible como valores de θ cercanos a 90° . En la Figura 8 se observa que al aumentar el orden existe un traslape con ordenes adyacentes. Este problema se puede solucionar filtrando o pre-dispersando con un pequeño prisma la luz incidente. El tratamiento anterior es válido para la región visible del espectro. Para energías de fotones por encima de 50 eV la reflectividad de la rejilla decrece drásticamente como función del ángulo de incidencia por lo que se debe utilizar incidencia rasante [Reininger].

2.2 Celda.

En esta sección se describe la parte del espectrómetro correspondiente a la celda de reacción. Genéricamente es en ella donde sucede la interacción entre la radiación y la muestra. Para que esto pase y podamos extraer información útil se debe cumplir que la celda esté al vacío y que exista muestra a analizar. Una descripción del mecanismo por el cual se logra el vacío y como se trabaja le muestra se da mas adelante.

2.2.1 Sistema de vacío.

El vacío es vital para el funcionamiento de todo el sistema y la obtención de los espectros. El anillo de almacenamiento, las líneas por las que se extrae radiación hacia las estaciones de trabajo, la celda en el espectrómetro y el sistema de detección, todos operan en condiciones de vacío. El vacío en la línea y la cámara principal (Figura 9) es obtenido con ayuda de tres bombas turbomoleculares y una criogénica. Mientras una bomba turbomolecular y una criogénica evacuan la cámara principal, las otras dos turbomoleculares evacuan el tramo entre esta y el anillo. En la Figura 9, V2 y V3 representan las válvulas neumáticas que aíslan el tramo entre celda y anillo. La presión en esta zona debe ser en el límite inferior del orden de 10^{-7} Pa y en el superior de 10^{-6} Pa.

2.2.2 Cámara principal.

La cámara principal contiene el horno (fuente de átomos) y el sistema de detección. En la Figura 9 se muestra un esquema del dispositivo experimental donde la cámara principal corresponde al cuadro grande. Esta se evacúa por dos bombas: una turbomolecular y una criogénica con velocidades de 300 l/s y 1110 l/s respectivamente. Ambas bombas están separadas de la cámara principal por válvulas neumáticas (representadas como V1 en la figura 9) conectadas al sistema interbloqueador de seguridad de vacío. Este en caso de fallar el suministro de energía eléctrica cierra ambas válvulas automáticamente y permanecen así hasta que el operador las vuelve a abrir. Bajo condiciones normales de operación la presión dentro de la cámara es en el límite superior de 10^{-3} Pa y en el inferior del orden de 10^{-5} Pa. En la misma figura se aprecia el horno H, la plataforma rotatoria (RP) sobre la que se montan los analizadores electrostáticos (ESA) y que al final tienen a los detectores (D). La rotación de la plataforma se logra girando el tornillo (T).

2.2.3 Horno.

El horno (H en Figura 9) es el conjunto de componentes dentro de la cámara principal que hacen posible el calentamiento de un metal para producir la nube de átomos sobre la que se incide la radiación. Esto es el crisol, la varilla que lo sostiene, el alambre de tungsteno que se enreda a él para calentarlo resistivamente, la celda de reacción y todo el sistema de enfriamiento. La manera en que funciona, sus condiciones de trabajo y la manera en que se instalan es descrito a continuación.

2.2.4 Principio de operación.

La fuente de átomos cuando se hace espectrometría de fotoelectrones en átomos metálicos es un Horno. El metal que se desea estudiar es colocado en el interior de un crisol de tantalio que se calienta resistivamente con el fin de producir una nube de átomos del metal. El calentamiento es logrado enrollando un alambre de tungsteno de 0.25 mm al rededor del crisol de tantalio. Este enredado es hecho pasando el alambre por espaciadores cerámicos para evitar contacto eléctrico con el crisol. El sentido en el que circula la corriente por el alambre se diseñó para evitar campos magnéticos que puedan afectar la distribución angular de los fotoelectrones. Una vez enredado el alambre de tungsteno la resistencia entre dos puntos del circuito debe estar entre 0.2 y 0.3 ohms.

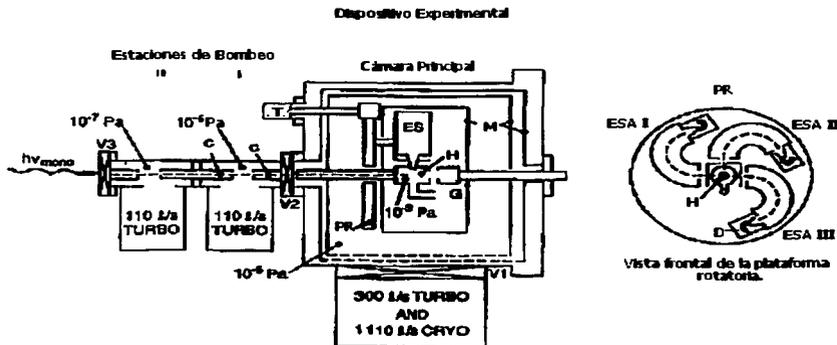


Figura 9. Dispositivo experimental.

El horno se carga por la apertura del crisol, posteriormente se forra con hojas de tungsteno, se monta a una varilla fija a una brida de ultra alto vacío de 6", se coloca su camisa de cobre y se conecta a dos mangueras de acero inoxidable de 1/4 de pulgada por las que circula agua con fines de enfriamiento. Hecho lo anterior se procede a evacuar el sistema por varias horas previo a su calentamiento. La temperatura del horno es determinada por la corriente y la máxima alcanzable es de alrededor 1300 °C. La radiación proveniente del anillo pasa a través de un capilar de vidrio(c en Figura 9) alineado con el horno. En el interior del horno sucede la interacción de la radiación con la nube de átomos del metal produciéndose los fotoelectrones. Una o dos rejillas rectangulares (en algunos casos 3, Figura 9) definen la trayectoria de los fotoelectrones, estas están sobre el crisol y coinciden con otras rejillas sobre la camisa de cobre para enfriado que además coinciden con la posición de los analizadores electrostáticos. Los analizadores colocados sobre una plataforma rotatoria (RP en Figura 9) se fijan con respecto al horno a un ángulo determinado, usualmente el ángulo mágico o a cero y noventa grados. La principal ventaja de este diseño es una reducción en la presión de vapor necesaria para producir una señal medible [Whitfield, 2001].

Las cargas en el horno interno duran de 100 a 400 horas, si hay una caída en la señal de fotoelectrones el horno debe ser cargado nuevamente. Cuando esto sucede o al terminar el tiempo para ocupar la radiación del anillo el horno debe ser enfriado. La corriente debe ser disminuida lentamente y antes de ventilar el sistema debe asegurarse de que el horno este a temperatura ambiente así como el que los "chaneltroenes" tengan voltaje cero.. Esto por que la oxidación hace al filamento muy frágil. Por supuesto que la deposición de vapores

principalmente sobre la celda y el capilar requiere de la limpieza de estos cada 20 o 30 horas de operación. El proceso de limpieza y reensamble del aparato toma entre 1 y 2 horas.

2.3 Detección.

En esta sección se trata el sistema de detección constituido básicamente por los analizadores electrostáticos (ESAs), los detectores (CEMs) y la electrónica que permite traducir los pulsos eléctricos en espectros. Los analizadores electrostáticos están montados sobre una plataforma rotatoria perpendicular a la dirección de incidencia de la radiación. Tienen una rendija por la que entran los fotoelectrones provenientes de la celda de reacción. En la celda de reacción se aplica un voltaje que puede o no variar dependiendo de la manera en que se trabaje. Los fotoelectrones que llegan al analizador salen al otro extremo del mismo y son recibidos por el "chaneltrón" (CEM) si tienen la energía cinética correspondiente al voltaje que se aplica sobre las placas. Este voltaje también puede ser variado. Un fotoelectrón recibido por el "chaneltrón" genera un pulso de electrones. El pulso pasa a través de un preamplificador, un contador, un discriminador para ser contado en un escalador multicanal y finalmente una PC programada construye un espectro. En la Figura 9 se pueden apreciar tanto los analizadores electrostáticos como el "chaneltrón". En el panel derecho se muestran los analizadores montados sobre la plataforma rotatoria (ESA) y en el panel izquierdo la posición que ocupa esta en la cámara del espectrómetro. Los pequeños conos al final de los analizadores indicados por la letra D (panel derecho) representan a los detectores. En torno a la celda de reacción para evitar la influencia de campos magnéticos externos en la distribución espacial de los fotoelectrones se colocan capas de un metal "mu" representadas como M en la Figura 9.

2.3.1 Analizadores electrostáticos (ESAs).

El sistema de detección de fotoelectrones está basado en los analizadores electrostáticos (ESAs) (Figura 10). Estos consisten en dos superficies esféricas concéntricas a 127.28 grados puestas a potenciales V+ y V- (usualmente el mismo valor pero de signo contrario). Un haz divergente de fotoelectrones que viene de la rejilla de la celda de reacción con energía cinética E_c , se afocará en la rejilla de salida del analizador si el campo aplicado es tal que siguen la trayectoria circular de salida. Esto se logra si

$$E_c = f |V| \quad (37)$$

Donde f es una constante para el analizador. La energía cinética de los fotoelectrones está determinada por la energía de paso. La eficiencia de los analizadores depende de la energía cinética de los fotoelectrones entrantes y la dependencia es lineal en la energía.

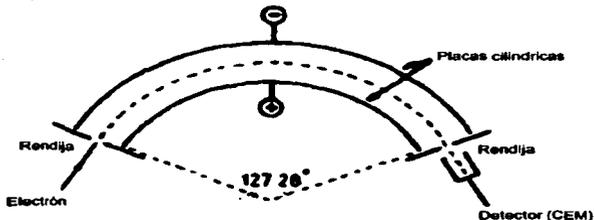


Figura 10. Analizador electrostático.

2.3.2 Detector o "channeltron".

El detector o channeltron (Channel Electron Multiplier) es un multiplicador de electrones que se utiliza para detectar iones, fotones y también electrones. En la Figura 11 se muestra su estructura básica y operación.

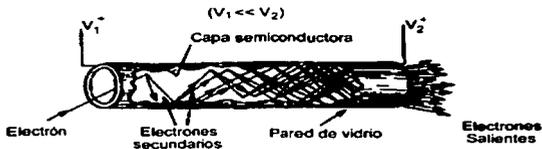


Figura 11. Operación básica del CEM.

El "channeltrón" consiste en un pequeño cono de material conductor conectado a un tubo de vidrio en forma de espiral de algunos centímetros de longitud. El diámetro interno de este tubo es de aproximadamente 1 mm y el externo puede variar entre 2 y 6 mm. Suele ser de silicatos especiales que presentan las propiedades de conductividad y emisión secundaria.

2.3.3 Principio de operación.

Un electrón saliente del analizador electrostático (ESA) es recibido en el cono. Llega al tubo de vidrio mismo que al entrar en contacto con él produce de 2 a 3 electrones secundarios y estos a su vez hacen lo mismo formándose una cascada de electrones. Estos electrones son acelerados a lo largo del canal por la aplicación de una diferencia de potencial, al final se tiene un pulso de entre 10^7 y 10^8 electrones. Así por cada electrón entrante el colector EIC (electrical isolated collector) recibe un pulso de electrones que pasa a un preamplificador-contador-discriminador PAD (Pre Amplifier Discriminator) para ser finalmente contado en un escalador multicanal. Para la detección de iones negativos o electrones, la entrada (cono) generalmente está conectada a tierra o tiene un potencial positivo mientras que en la salida se tiene un alto potencial positivo. En la Figura 12 se muestra la manera típica de conectar el "channeltrón" para la detección de iones negativos o electrones. Más información al respecto se puede encontrar en la dirección <http://www.burle.com>

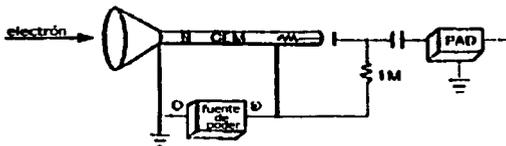


Figura 12. Conexiones comunes de un channeltrón para detección de electrones.

2.4 Maneras de registrar un espectro de fotoelectrones.

Hay dos maneras de registrar un espectro en espectrometría de fotoelectrones que nos dan información sobre las dinámicas de fotoionización de cierto sistema. La primera es llamada espectrometría de fotoelectrones (PES) y la segunda es espectrometría de estado iónico constante (CIS). En seguida se describen estos dos modos de obtener espectros y la información que nos dan.

2.4.1 Modo de espectrometría de fotoelectrones (PES).

Consideramos la energía de los fotones incidentes como constante. Ambos, voltaje sobre la celda y sobre las placas nos permiten construir un espectro de fotoelectrones. La posición del pico de fotoelectrones está directamente relacionada a la energía de amarre del

electrón de acuerdo con la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico (ecuación 1).

Un espectro de fotoelectrones se construye aplicando una rampa de voltaje sobre la celda mientras los voltajes sobre las placas del (los) analizador(es) permanecen constantes y por lo tanto también la energía cinética de los fotoelectrones que se detectan. La cual puede entonces interpretarse como una energía de paso. El número de pulsos de electrones como función del voltaje aplicado sobre la celda da el espectro. Este modo tiene la ventaja de que las diferencias en el voltaje aplicado sobre la celda directamente dan diferencias en las energías de amarre en los espectros de fotoelectrones. Otra ventaja es que la eficiencia en la detección es la misma para todo el espectro. Claramente un cambio en la energía de los fotones mueve el pico de fotoelectrones.

2.4.2 Modo de espectrometría del estado iónico constante (CIS).

Teniendo un espectro de fotoelectrones uno debe estar interesado en el comportamiento individual de un fotopico a medida que se varía la energía de los fotones. Para lograr esto el voltaje en la celda o la energía de paso de los analizadores deben seguir el cambio en la energía de los fotones. Generalmente el voltaje en la celda es quien sigue el cambio en la energía de los fotones. Una PC se encarga de controlar esto así como el tiempo de adquisición de datos. Como hay dos analizadores en la cámara, la energía de paso de cada uno se puede fijar individualmente de modo que corresponda a un fotopico diferente; y se pueden generar al mismo tiempo espectros CIS para diferentes picos de fotoelectrones.

Para concluir, cada pico de un espectro CIS corresponde a un estado específico del estado doblemente excitado mientras que los canales de decaimiento de estos estados son los picos que corresponden a los PES.

2.5 Calibraciones.

Las calibraciones son indispensables para la validación de cualquier experimento. En nuestro caso antes de una corrida se deben calibrar: la energía de los fotones, el flujo de fotones, la escala de energía cinética y la polarización de los fotones. Para calibrar la energía de los fotones y la escala de energía cinética se emplean resonancias de autoionización conocidas de gases nobles alrededor de la energía de fotones de interés. No existen calibraciones absolutas sobre el flujo de fotones, únicamente relativas. Sabemos cuánto cambia el flujo de fotones al variar su energía pero no sabemos cuantos fotones inciden por segundo sobre la celda. La polarización p de un haz de fotones parcialmente polarizado está relacionada con el parámetro de distribución angular β por medio de la ecuación (17). Con los analizadores colocados a 0° y 90° el parámetro β puede ser obtenido de la relación de intensidades entre ellos según la ecuación (38). Aprovechando estas relaciones podemos obtener la polarización de la radiación p midiendo distribuciones angulares de fotoelectrones conocidas, por ejemplo con $\beta = 2$. Hechas las calibraciones se procede a iniciar la corrida

2.6 Determinación experimental del parámetro de Distribución Angular de Fotoelectrones β y de la Sección Eficaz Parcial de Fotoionización σ .

Si la aproximación dipolar eléctrica es aplicable, con los analizadores colocados a 0 y 90 grados con respecto al plano xy del laboratorio, el parámetro de distribución angular β para cierto fotoelectrón puede ser obtenido a partir de un espectro de fotoelectrones (PES) de la relación de intensidades $R = I(0^\circ)/I(90^\circ)$ para cierto pico como

$$\beta = \frac{4(R-1)}{[3\rho(R+1) - (R-1)]} \tag{38}$$

donde $I(0^\circ)$ e $I(90^\circ)$ son el numero de electrones que detectan los analizadores en ese ángulo.

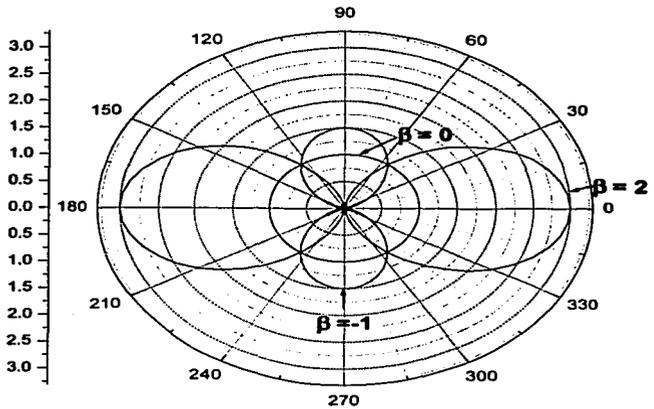


Figura 13. Parámetro de distribución angular para $\beta = -1, 0, 2$.

Se puede demostrar a partir de la ecuación (17) que los valores que β puede tomar están comprendidos entre -1 y 2. En la Figura 13 se muestra un corte transversal sobre el plano xy de la distribución angular de fotoelectrones para $\beta = -1, 0$ y 2. La radiación incidente está polarizada en x ($p=1$) con la dirección de propagación en el eje z (perpendicular al plano). Al rotar este plano hacia el frente tenemos la distribución angular en tres dimensiones, así cuando β vale 0 (círculo) tenemos una esfera y en cualquier lugar que pongamos el analizador observamos la misma cantidad de fotoelectrones. Para $\beta=2$ (lóbulos horizontales) solo se observan fotoelectrones a 0 grados, finalmente cuando $\beta=-1$ solamente se ven a 90 grados.

Existe un ángulo al cual se registra la misma cantidad de fotoelectrones independientemente del valor de β , conocido como *ángulo mágico*. El valor de este ángulo se puede deducir de la ecuación (14) tomando el término dentro del paréntesis e igualándolo a cero, donde para radiación polarizada en el eje x propagándose sobre el eje z ($p=1$) y despejando se encuentra que $\theta_{\text{mágico}} = 54.73^\circ$. Para determinar la sección eficaz parcial de fotoionización para cierto átomo los analizadores son generalmente colocados en este ángulo. En otras palabras hacer un espectro CIS para cierto estado del ion con los detectores en el ángulo mágico.

En conclusión, con un anillo de almacenamiento para producción de radiación sincrotrónica se cuenta con una fuente muy brillante de radiación, con un espectro de emisión preferentemente en la región de ultravioleta de vacío hasta rayos X, además la radiación es linealmente polarizada en el plano de la trayectoria con el vector del campo eléctrico paralelo al plano de la misma y por si fuera poco es continua y sintonizable. En su dominio las propiedades comúnmente determinadas son: la sección eficaz parcial de fotoionización, la distribución angular de fotoelectrones y las energías tanto de fotoelectrones como de electrones Auger. Con ayuda de un monocromador, espejos de afocamiento y reafocamiento es posible extraer radiación útil hacia las estaciones de trabajo. La interacción entre la radiación y la muestra en estudio se da en la celda, dentro del horno interno de tantalio cargado con la muestra que al ser calentado resistivamente funciona como fuente de fotoelectrones. Todo el sistema opera en condiciones de vacío. El sistema de detección está compuesto por los analizadores electrostáticos (ESAs) y los detectores o "channeltrones". Los analizadores electrostáticos están alineados con las rendijas del horno colocadas a 0° y 90° con respecto al plano xy del laboratorio, de manera que recogen los electrones divergentes del horno donde únicamente aquellos fotoelectrones que cumplan la relación (37) se afocarán a la rendija de salida llegando a los detectores. Estos últimos son multiplicadores de electrones que por cada electrón entrante emiten un pulso de electrones que tras ser preamplificado, contado, discriminado y contado en un escalador multicanal envían una señal a una PC que construye el espectro. Las maneras en que se registrar un espectro de fotoelectrones son dos el modo PES y el modo CIS, el primero nos da información de los estados iónicos finales (canales de salida) y el segundo nos habla de los estados específicos del estado doblemente excitado. Para que nuestras mediciones en el espectrómetro sean confiables debemos calibrar la energía de los fotones, el flujo y la polarización. La determinación experimental de las secciones eficaces puede realizarse colocando los analizadores electrostáticos al llamado ángulo mágico, al cual

no se observa efecto alguno del parámetro β de distribución angular. Por otro lado para determinar el valor de β para cierto sistema generalmente se colocan los analizadores a 0° y 90° con respecto al plano del laboratorio. Contando los electrones en una y otra dirección se puede obtener el cociente de intensidades $R = I(0^\circ)/I(90^\circ)$ el cual se relaciona con el grado de polarización p de los fotones incidentes por medio de la ecuación (38) permitiéndonos determinar el valor de β para cierto fotoelectrón. Experimentos en los que se determinan la sección eficaz parcial de fotoionización y el parámetro β de distribución angular de fotoelectrones son una prueba fuerte a las teorías que buscan describir con mayor precisión estos eventos.

3. Experimento

El experimento fue conducido en el mes de junio del 2001 en el Synchrotron Radiation Center de la Universidad de Wisconsin – Madison, se utilizó la técnica ESSR (Electronic Spectrometry using Synchrotron Radiation). La radiación fue extraída por la línea PGM y por medios ópticos llevada hasta el horno interno donde se encontraban los vapores de escandio. Las energías cinéticas de los fotoelectrones producidos fueron evaluadas por los analizadores electrostáticos ESAs y los electrones contados por los “chaneltrones”, finalmente con estos datos y con ayuda de equipo de computo se construyeron los espectros correspondientes. En esta sección se dan algunas características técnicas del anillo de almacenamiento, del ondulator utilizado, de la óptica de la línea PGM y las condiciones del experimento.

El anillo de almacenamiento Aladdin tiene las siguientes características [An Invitation to see the light]:

Máquina		
Radio Frecuencia		50.582 MHz
Periodo entre el “paquete” de electrones		19.8 ns
Circunferencia		88.9 m
Radio promedio		14.1 m
Radio magnético		2.0833 m
Haz de electrones		
Energía	0.80 GeV	1.0 GeV
Longitud del “paquete”	105 mm	144 mm
Corriente promedio	225 mA	150 mA
σ_x	480 μ m	560 μ m
σ_y	91 μ m	160 μ m
ϵ_x	85 nm rad	110 nm rad
ϵ_y	1.2 nm rad	3.7 nm rad
Haz de fotones		
Tamaño* (hor. \times vert.)	0.7 mm \times 75 μ m	0.7 mm \times 75 μ m
Radiación sincrotrónica	17.4 keV/vuelta	42.5 keV/vuelta

*El tamaño del haz de fotones reportado es el proveniente del ondulator .

En uno de los tramos rectos del anillo se encuentra insertado un ondulator de 3.5 m de largo con un periodo de 7 cm que cubre el intervalo de energía de 8 a 240 eV en el primer y tercer armónico. Con el anillo operando ya sea a 0.8 o 1.0 GeV y con una corriente de 200 mA, el ondulator envía entre 1.4×10^{15} y 1×10^{14} fotones linealmente polarizados por segundo. Para sintonizar la energía de los fotones se utilizó una rejilla plana de difracción PGM por sus siglas en ingles, misma que da nombre a la línea. La línea PGM, sintonizada a un máximo poder de resolución de 10^{-4} , puede enviar mas de 10^{12} fotones por segundo a la posición de la cámara experimental en el intervalo de energía de 20 a 170 eV [Reininger].

En la Figura 13 se muestra un esquema de la óptica de la línea PGM. El espejo cilíndrico E1 orientado verticalmente, enfoca el haz hacia la rendija de entrada S1. El espejo plano E2 refleja el haz hacia la rejilla G, r es la distancia rendija de entrada - rejilla. Entonces el espejo elipsoidal E3, afoca ambas fuentes hacia la rendija de salida S2. Finalmente el espejo elipsoidal E4 reafoca el haz proveniente de la rendija de salida a la posición de la muestra. La densidad de la rejilla es de 1200 líneas/mm. Información mas detallada sobre los componentes de la óptica se puede encontrar en la referencia [Reininger]. Entre el espejo E4 y la muestra está colocada una malla de Ni, en principio solo aproximadamente el 3% de la radiación proveniente de E4 interactúa con esta malla produciéndose por efecto fotoeléctrico una pequeña corriente de electrones. Los electrones son contados por un electrómetro. Suponiendo una proporcionalidad entre esta corriente de electrones y la energía de los fotones podemos tener una idea de la cantidad de fotones que se dirigen a la cámara experimental.

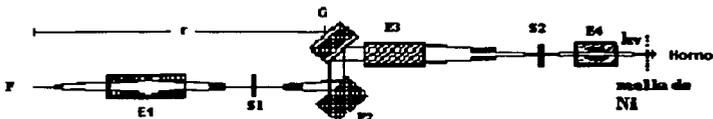


Figura 13. Óptica de la línea PGM. F representa la fuente real, E1 el espejo cilíndrico, E2 el espejo plano, G la rejilla, E3 espejo elipsoidal, E4 otro espejo elipsoidal, S1 y S2 las rejillas de entrada y salida respectivamente, r la distancia rendija de entrada-rejilla, la malla de Ni y finalmente el horno dentro de la cámara experimental.

Los fotones son dirigidos a través de un capilar de vidrio hacia el horno interno que al ser calentado resistivamente produce los átomos de escandio y simultáneamente sirve como fuente de fotoelectrones al permitirles salir hacia los detectores por las rendijas que tiene a 0 y 90 grados. El horno fue operado alrededor de 160 W correspondiente a una temperatura cercana a los 1180 °C, produciendo una presión de vapor en el crisol en el rango de 10^{-4} Torr.

De acuerdo con datos ópticos [Sugar], el estado excitado $[Ar]3d\ 4s^2(^2D_{3/2})$ está solo 20 meV sobre el estado base $^2D_{3/2}$. A la temperatura de trabajo la excitación térmica permite que el 56% de los átomos estén en el estado excitado y el resto en el estado base [Whitfield,2001]. Lo anterior implica que la formación de los estados doblemente excitados (resonancias) se alcanzan a partir del estado base y el estado excitado. La energía cinética de los fotoelectrones producidos fue analizada por los analizadores electrostáticos ESAs que presentan en nuestro caso una constante de 5.37 y un poder de resolución del 1% en energía. Los analizadores electrostáticos se colocaron coincidentemente con las rendijas de la celda alineadas a las del horno interno a 0 y 90 grados respecto al vector de la polarización de la radiación.

En una serie de calibraciones con fotoelectrones 2s de Neón se encontró que la polarización p de los fotones incidentes fue de 0.99 ± 0.01 . Los espectros de fotoelectrones fueron registrados en los modos de espectrometría de fotoelectrones (PES) y de estado iónico constante (CIS). En el primero el número de cuentas es graficado como una función de la energía cinética de los fotoelectrones para una energía de fotones incidentes fija. En el modo CIS el espectro se obtiene cambiando simultáneamente la energía de los fotones incidentes y el voltaje de retardo sobre la celda, de manera que siempre se observan electrones que corresponden al mismo estado iónico final.

La resolución de los espectros PES depende del efecto combinado de las resoluciones tanto del ancho de banda del monocromador como de los analizadores electrostáticos (ESAs), mientras que en los espectros CIS depende únicamente de la resolución del primero. Se encontró con las rendijas S1 y S2 abiertas a $255\ \text{X} \times 150\ \mu\text{m}$ [(entrada) \times (salida)] un poder de resolución de 10^{-3} .

Tanto para los espectros PES como para los CIS se encontró que 20 eV era la energía de paso más apropiada de acuerdo a los criterios de resolución e intensidad de la señal. Recordemos que esta energía de paso quiere decir que los fotoelectrones que salgan de la celda hacia los analizadores saldrán con una energía cinética de 20 eV. Con esta energía de paso, el valor de la constante $f= 5.37$ y la relación (37) obtenemos 3.72 V. Este es el voltaje que aplicamos en las placas de los analizadores para que solo los electrones que salgan con 20 eV de energía cinética puedan llegar hasta los "chaneltrones". Los "chaneltrones" en nuestro caso tienen un voltaje positivo de aproximadamente 8 volts en el cono y al final en el espiral otro voltaje de aproximadamente 3000 volts.

Los espectros PES de Sc se calibraron con espectros PES del pico Ne $2p$ que tienen un parámetro distribución angular bien conocido. Se tomaron espectros PES de Sc uno previo y otro posterior al CIS de cada canal iónico como referencia y para estimar el fondo a restar al CIS.

Los espectros PES de Sc estudiados en este trabajo fueron obtenidos para energía de fotones de 35.24 eV, esto ya que Whitfield y colaboradores encontraron que para esta energía de fotones ocurría el máximo en la resonancia gigante [Whitfield,2001]. Para esta energía de fotones las líneas principales e incluso dos satélites aparecen en el intervalo de energía cinética de 25.5 a 29 eV.

Los espectros CIS de las líneas $4s$ y $3d$ se obtuvieron en el intervalo de energía de fotones comprendido de 29-40.4 eV en pasos de 30-meV y 10-meV respectivamente. Para las líneas $4s$ de manera continua. Mientras que para la línea $3d$ fueron cinco barridos diferentes para abarcar la región completa. En cada caso la existencia de una región de traslape de diez puntos entre el espectro adyacente a bajas energías y el inmediato posterior a altas energías nos permitió conjuntarlos y tener el plano completo en la región. Para la línea $3d$ no se obtuvieron datos en la región comprendida entre 32.5 y 33.6 eV por lo que se cortó esta región. Con esto se concluye la descripción de las condiciones del experimento.

4. Tratamiento de espectros PES y CIS.

Para llegar los resultados finales de σ y β hubo de hacerse un cuidadoso análisis de los espectros obtenidos utilizando los programas PEAKFIT y ANALYZE proporcionados generosamente por el Dr. Scott Whitfield. A continuación se describe el procedimiento.

4.1 Tratamiento de espectros PES.

El objetivo de este tratamiento de espectros es obtener β de las líneas $3d$ (1S), $4s$ (3D) y $4s$ (1D) de los espectros PES del átomo de Sc tomados a energía de fotones de 35.24 eV para que nos sirvan de referencia al obtener β para cada línea a partir de sus respectivos espectros CIS. Durante la corrida primero se obtuvieron espectros PES de Ne $2p$ a diferentes energías de fotones (entre 42.2 y 55 eV) y después espectros PES de Sc anteriores y posteriores a los espectros CIS para cada línea. Esto ya que con los espectros PES de Ne $2p$ se corrigieron los espectros PES de Sc para de ellos obtener β a energía de fotones de 35.24 eV. El procedimiento se describe a continuación.

La línea $2p$ de Ne presenta σ y β bien conocidas en un intervalo amplio de energía de fotones, por ello se utiliza para calibrar escalas de energía cinética y grado de polarización p de la radiación [Krause, 1980]. Entonces para un espectro PES de Ne $2p$ con β conocida para cierta energía de fotones podemos despejando R de la expresión (38) saber que R debemos obtener para este pico en esa energía de fotones. En la realidad encontramos que la R que medimos de nuestros espectros difiere de la R que se debería obtener. Esta discrepancia es debida esencialmente al mal alineamiento del haz con la celda. Recordemos que la cavidad de la celda es cilíndrica y tiene rendijas a 0° y 90° con respecto al plano del laboratorio. El haz de fotones es rectangular y mide 0.7 mm en su parte horizontal por 75 μ m en la vertical [www.src.wisc.edu]. Entonces por la forma y dimensiones del haz así como la distribución geométrica de la celda encontramos una fuerte dependencia a 0° con respecto al alineamiento. Esto hace necesario calibrar las mediciones. Retomando, la expresión que relaciona ambas R es

$$R = \gamma R' \quad (39)$$

donde R es la relación de intensidades que se obtiene partiendo de β conocida, γ es un factor de corrección y $R' = I(0^\circ)/I(90^\circ)$ es la relación de intensidades proveniente del análisis de los espectros PES. Para tener resultados confiables en R' debemos restar el ruido a los espectros antes de hacer el cociente de intensidades. Hay varias maneras de hacerlo que no arrojan diferencias considerables entre sí. Para hacer el cociente de intensidades nosotros preferimos por comodidad utilizar las áreas de los picos con el fondo restado que nos da el programa PEAKFIT. Con cada R de la β conocida para cierta energía de fotones (en el intervalo entre 42.2 y 55 eV) y R' de los espectros de Ne $2p$ para la misma energía de fotones obtuvimos de la ecuación (39) una serie de valores para γ . En la Figura 14 se muestran los espectros obtenidos directamente del espectrómetro para Ne $2p$ ($E_A = 21.61$ eV, $\beta = 0.997$) a 0° y 90° para energía de fotones de 48.6 eV encontrando una $R = 3.90$, $R' = 2.09$ y $\gamma = 1.87$. Con esta serie de valores de γ y los valores de energía cinética (Ec) para el electrón $2p$ de Ne construimos una gráfica de $\gamma = \gamma(Ec)$ encontrando un comportamiento lineal en γ al variar la energía de los fotones. Interpolando en la ecuación de la recta para $\gamma = \gamma(Ec)$ los valores de energía cinética (Ec) para las líneas principales $3d$ (1S), $4s$ (3D) y $4s$ (1D) obtenidos de restar su energía de amarre correspondiente (Tabla 1) a la energía de fotones de 35.24 eV obtuvimos el valor de γ para cada línea. Por otro lado de los espectros PES de Sc obtuvimos la R' para las

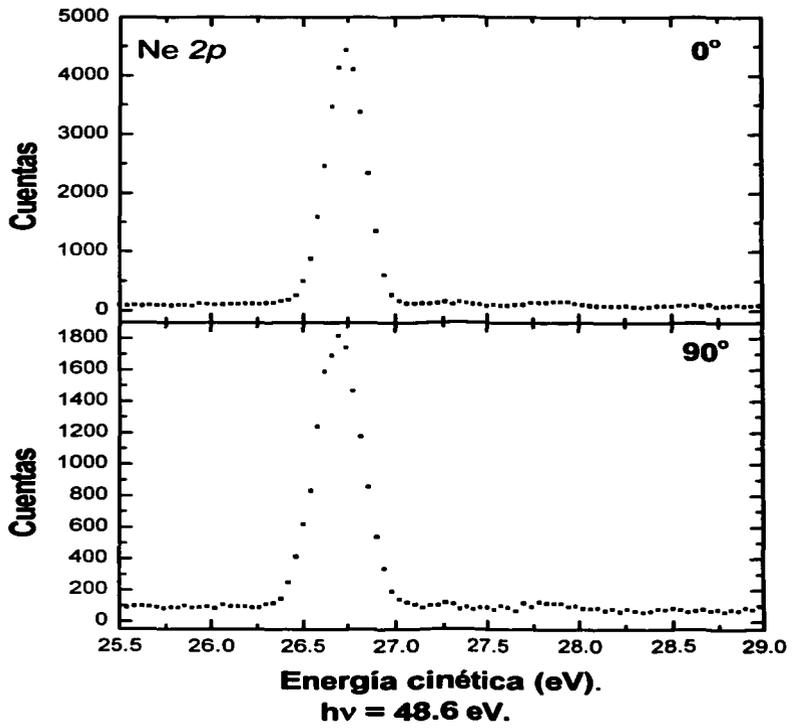


Figura 14. Espectros obtenidos para Ne 2p a 0° y 90° para energía de fotones de 48.6 eV.

líneas principales que con la γ estimada para la energía cinética de cada línea nos permitió conocer la R para cada pico y por tanto de la ecuación (38) su β a la energía de 35.24 eV.

4.2 Tratamiento de espectros CIS para obtención de β y σ .

En los paneles 1 y 2 de las Figuras 16, 17 y 18 se muestran los espectros CIS normalizados obtenidos para 0° y 90° respectivamente para las líneas $4s$ y la $3d$ cubriendo la energía de fotones de 29.0 a 40.4 eV.

Para llegar a β partiendo de los espectros CIS para una línea determinada por medio del programa ANALYZE se resta el fondo a cada espectro (0° y 90°). Se consideran las ecuaciones de fondo para los espectros PES de Sc tomados antes y después del CIS, la corriente en la malla de Ni y el tiempo de conteo en cada punto en cada barrido durante la adquisición de los espectros CIS. Se hace el cociente de intensidades [$I(0^\circ)/I(90^\circ)$] de los espectros CIS. Este es multiplicado por un factor que lo hace igual al cociente R para el pico correspondiente en los espectros PES de Sc. Ya que se tiene el cociente de intensidades normalizado se le pide al programa que obtenga β . El programa utiliza la ecuación (38) para calcular β para cada punto de energía de fotones. Con esto finalmente tenemos el comportamiento dinámico de β como función de la energía para nuestro intervalo de energía de fotones. Una vez que se ha obtenido β podemos calcular σ , nuevamente se utiliza el programa ANALYZE. Para ello el programa nos requiere el archivo que contiene a β , el archivo CIS a 0° ya normalizado (esto es con el fondo restado) y el valor de la polarización p . Con lo anterior el programa calcula σ para cada punto del espectro CIS por medio de una ecuación que se puede obtener fácilmente de despejar σ de la expresión (14).

5. Resultados y Discusión

Se realizó un experimento de alta resolución en Sc atómico en la región de la resonancia gigante $3p\ 3d$ determinándose la sección eficaz parcial relativa de fotoionización σ y particularmente por primera vez en este átomo el parámetro de distribución angular β de las líneas principales $3d\ (^1S)$, $4s\ (^2D)$ y $4s\ (^1D)$. Nos referimos a las líneas principales en relación a la subcapa de la cual el electrón fue movido tras la fotoionización y no por el estado iónico en el que queda. Esto es, la designación $3d\ (^1S)$ se refiere al estado iónico final $[\text{Ar}]4s^2\ (^1S)$, y $4s\ (^1D)$ a $[\text{Ar}]3d\ 4s\ (^1D)$.

5.1 Resultados de espectros PES.

En la Figura 15 se muestran espectros PES de Sc a 0° y 90° corregidos por γ para $h\nu=35.24$ eV. En ellos se aprecian claramente las tres líneas principales y los satélites 1 y 2 con energías de amarre de 7.16 y 8.28 eV respectivamente. Es importante notar que se obtienen más cuentas a 0° que 90° . Es evidente que el canal $3d\ (^1S)$ es el más intenso lo que indica que la probabilidad de que el estado excitado decaiga por éste es mayor comparada con respecto a las demás líneas. También podemos ver que la intensidad de las líneas $4s\ (^2D)$ y $4s\ (^1D)$ varía una con respecto a la otra a 0° y 90° , esto como se verá más adelante se refleja en el comportamiento de β . Whitfield y colaboradores [Whitfield, 2001] han propuesto que la función de onda del estado base es una mezcla de las configuraciones $[\text{Ar}]3d\ 4s^2$, $[\text{Ar}]3d^2\ 4s$, $[\text{Ar}]3d\ 4p^2$ y $[\text{Ar}]4s\ 4p^2$ y que la función de onda del estado excitado considerando únicamente excitaciones $3p\ 3d, 4s$ es una mezcla de las configuraciones $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 3d^2\ 4s^2$, $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 3d^2\ 4s$, $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 3d^2\ 4p^2$ y $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 4s^2\ 4p^2$. Con esto en mente proponen: que la formación de las líneas principales probablemente se deba a el decaimiento de la parte del estado excitado $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 3d^2\ 4s^2$, apareciendo la línea $3d\ (^1S)$ cuando ambos electrones $3d$ están involucrados en el decaimiento y las líneas $4s\ (^2,1D)$ cuando en el decaimiento están involucrados un electrón $3d$ y otro $4s$. Las líneas $4s$ también pueden aparecer del decaimiento de la contribución $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 3d^1\ 4s$ cuando dos electrones $3d$ participan en el decaimiento. La línea $3d\ (^1S)$ también puede aparecer debido a el decaimiento de la parte del estado excitado $[\text{Ne}]3s^2\ 3p^3\ 4s^2\ 4p^2$ cuando ambos electrones $4p$ participan en el decaimiento. Es evidente que la descripción del estado excitado es tremendamente complicada y requiere de un estudio más elaborado que va más allá del interés de este trabajo.

La Tabla 1 muestra para las líneas principales de Sc tras ser calibrados sus espectros PES para $h\nu = 35.24$ eV con Ne $2p$, las energías de amarre (E_A), las energías cinéticas (E_c), las gammas correspondientes y las β de los espectros PES para energía de fotones de 35.24 eV. Los errores en gamma de Ne se obtuvieron tras hacer la propagación en el cociente R/R' donde R se consideró sin error. El error para las gammas de Sc se obtuvo del error en las gammas de Ne. Se hizo la propagación de errores en el producto $\gamma\ R'(39)$ para obtener el error en R. Con él se calculó el error en beta de los PES de Sc para cada línea para cada espectro.

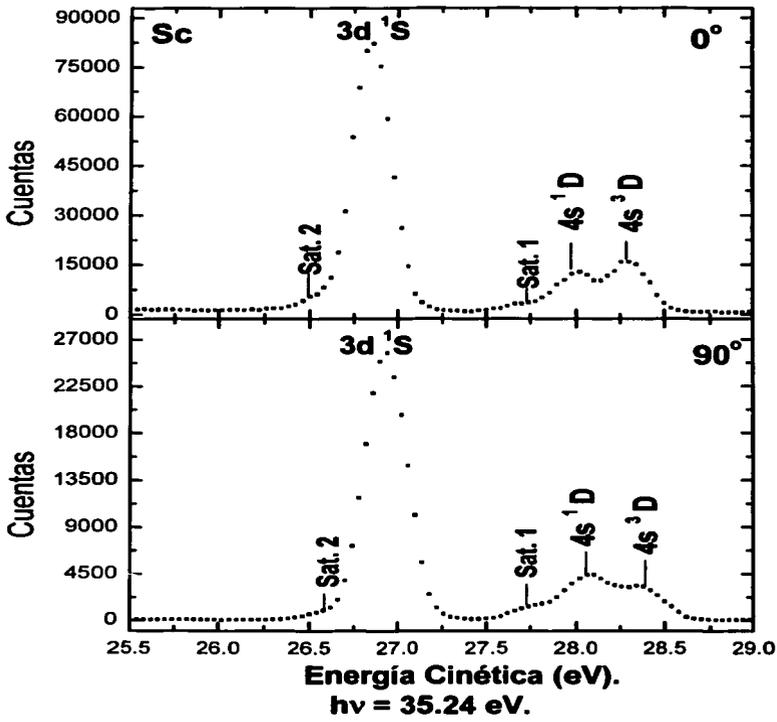


Figura 15. Espectro PES de Sc para $h\nu = 35.24$ eV y $25.5 \leq E_c$ (eV) ≤ 29.0 .

Línea	E_A^* (eV)	E_c (eV)	γ (interpolada)	β (promedio)
4s (3D)	6.58	28.66	2.06 ± 0.07	1.114 ± 0.022
4s (1D)	6.87	28.37	2.04 ± 0.07	0.683 ± 0.022
3d (1S)	8.015	27.25	1.96 ± 0.07	0.789 ± 0.018

Tabla 1. Energías de amarre (E_A), Energías cinéticas (E_c), factores γ y β promedio de los espectros PES para las líneas principales de Sc para $h\nu = 35.24$ eV.

* Los valores de E_A son los reportados por Whitfield y colaboradores [Whitfield, 2001].

5.2 Resultados Sigma (σ).

El comportamiento dinámico de la dependencia en energía de la sección eficaz como función de la energía de fotones es revelado en gran detalle por un espectro CIS tomado al ángulo mágico, en nuestro caso es una sección eficaz parcial relativa; relativa por estar normalizada con respecto al pico más intenso de la línea $3d$ (1S). Un espectro CIS para una línea correspondiente a un estado iónico particular también nos ayuda a identificar los estados excitados del átomo neutro y nos da la probabilidad de que el decaimiento de los diversos estados se de por ese canal de salida. Dentro del intervalo de energía de fotones en que trabajamos (de 29.0 a 40.4 eV) está incluida la región de las excitaciones $3p$ $3d$ así como las excitaciones $3p$ nd , $ms(n>3, m>4)$ [Whitfield, 2001]. El panel 4 de las Figuras 16, 17 y 18 muestra σ para las líneas $4s$ (3D), $4s$ (1D) y $3d$ (1S) respectivamente. Los espectros están normalizados con respecto a la línea $3d$ (1S) de manera que sus intensidades relativas puedan ser comparadas. Esta normalización consistió en hacer al valor máximo obtenido en σ para la línea $3d$ (1S) (Fig. 18, panel 4) en $h\nu=35.24$ eV igual a 100. En las figuras se muestran varios de los umbrales de ionización $3p$, los marcados como 3P y 3F con energías de amarre respectivamente de 37.7 eV y 39.05 eV corresponden a la configuración $3p^1 3d 4s^2$ mientras que los otros cinco no asignados con energías de amarre de 34.1, 34.7, 35.7, 36.3 y 37.1 eV corresponden a la configuración $3p^2 3d^2 4s$ [Whitfield, 2001]. Los espectros σ de las líneas principales pueden ser divididos razonablemente en dos regiones, la región I es la que abarca el intervalo de energía de fotones desde 29 a 33.5 eV y la región II a mayor energía cubre el intervalo de 33.5-40.4 eV. Todos los picos más pequeños y delgados aparecen en la región I, consecuentemente están mejor resueltos, i.e., generalmente existe menor traslape que para los picos en la región II. Dada la riqueza y complejidad estructural de los espectros, no se hizo intento alguno por asignar las energías de resonancia o por clasificar las observadas. No profundizaremos más en la descripción de la σ en este trabajo pues nuestro objetivo es otro, además un análisis detallado de σ y algunas posibles explicaciones a la aparición de las resonancias en ambas regiones se puede encontrar en el trabajo de Whitfield y colaboradores. En este sentido recientemente Martins [Martins, 2002] contribuyó al entendimiento de la "resonancia gigante" en Sc atómico con un estudio teórico bastante complejo logrando una excelente concordancia con el experimento en la región I. En conclusión nuestros resultados para σ en las líneas estudiadas son perfectamente acordes con los obtenidos por Whitfield y colaboradores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

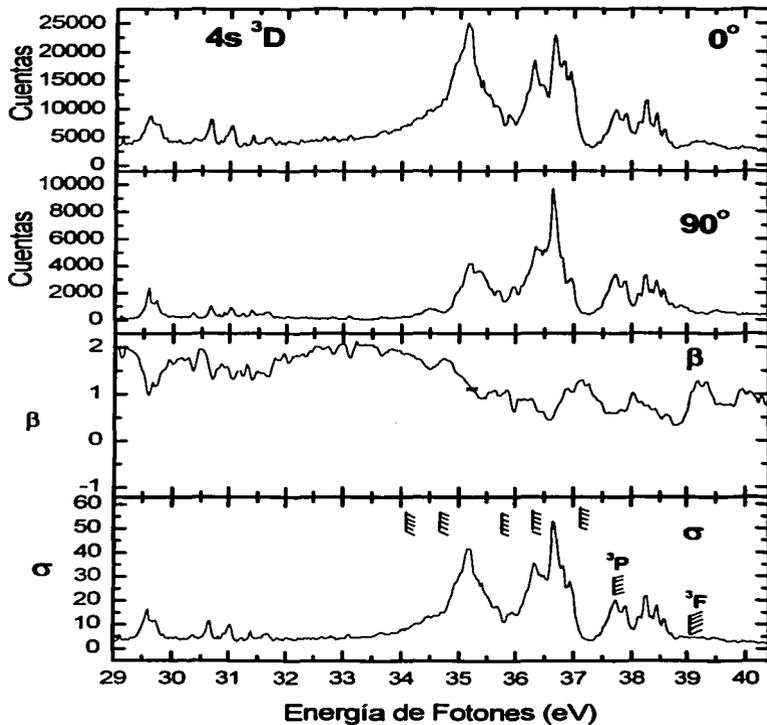


Figura 16. Espectros CIS para 0° y 90° , así como β y σ para la línea $4s\ (^3D)$.

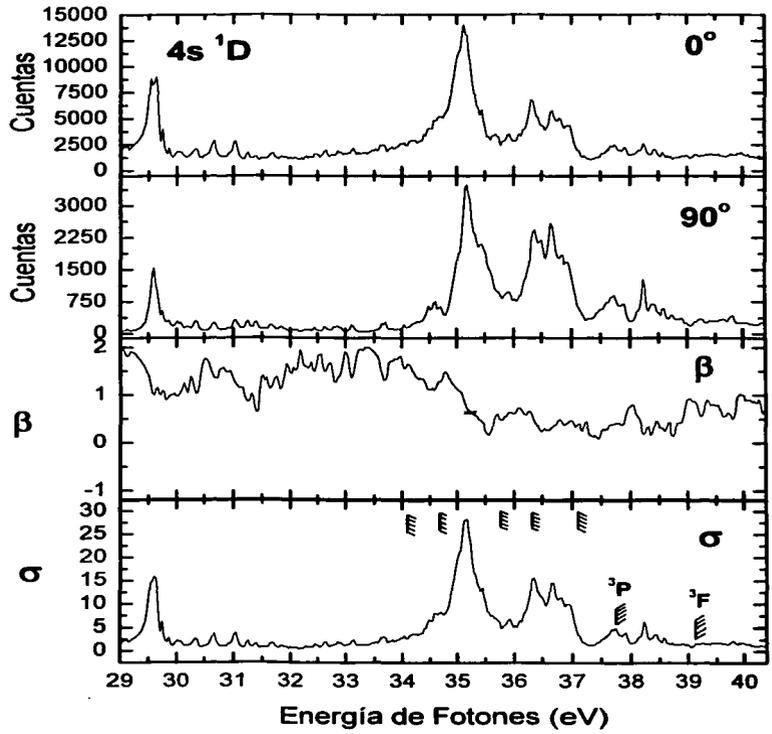


Figura 17. Espectros CIS a 0° y 90° , así como β y σ para la línea $4s \ (^1D)$.

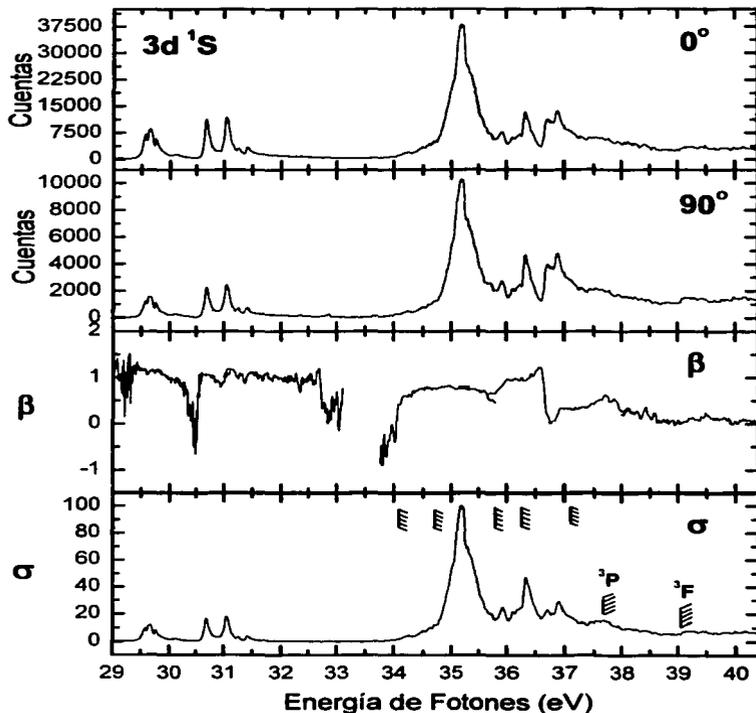


Figura 18. Espectros CIS a 0° y 90° , así como β y σ para la línea $3d\ (1S)$.

5.3 Resultados β .

El panel 3 de las Figuras 16, 17 y 18 muestran β para las líneas $4s$ (3D), $4s$ (1D) y $3d$ (1S) respectivamente. Primero hay que notar que el valor de β de las líneas principales obtenidas de los espectros PES de Sc a 35.24 eV corresponde con el valor de β obtenida de los espectro CIS de la línea correspondiente para el mismo valor de energía de fotones, esto es para 35.24 eV. En todos los casos para esta energía de fotones se aprecian las barras de error asociadas a nuestra medición. La barra de error mencionada es representativa para nuestra medición en todo el intervalo de energía de fotones trabajado. De observar los espectros de β encontramos un comportamiento general bastante parecido entre las líneas $4s$ (3D) y $4s$ (1D) claramente diferenciado de la línea $3d$ (1S).

5.3.1 β de las líneas $4s$ (3D) y $4s$ (1D).

El panel 3 de la Figura 16 muestra β para la línea $4s$ (3D). La β de esta línea para energía de fotones $29 \leq hv$ (eV) ≤ 40.4 es positiva y oscila entre 2 y 0.32. Es claro que las mayores variaciones en β ocurren en la región I donde además es posible relacionar a casi todas las resonancias que aparecen en σ con un mínimo en β , incluso la más pequeña. La región II por su parte no presenta tantas variaciones en el comportamiento de β y no todos los picos de la sección eficaz corresponden a variaciones en β . Al final de la región I y principio de la II, es decir en $32 \leq hv$ (eV) ≤ 34 el comportamiento de β parece estable en valores cercanos a 2, a partir de 34 eV se observa un cambio en la pendiente de β hasta llegar a un mínimo de 0.45 para energía de fotones de 36.59 eV. Este cambio en la pendiente de β parece estar relacionado con la aparición del primer umbral de ionización de un electrón $3p$ en 34.1 eV.

El panel 3 de la Figura 17 muestra β para la línea $4s$ (1D) en el mismo intervalo de energía de fotones que para la línea anterior ($29 \leq hv$ (eV) ≤ 40.4). A grandes rasgos el comportamiento escalonado de β para esta línea es análogo al de la línea $4s$ (3D) en donde nuevamente el cambio en la pendiente de β en 34 eV parece estar asociado con la presencia del primer umbral de ionización de un electrón $3p$ en 34.1 eV. También para esta línea la β en todo el intervalo de energía de fotones es siempre positiva oscilando entre 2 y 0.08. Nuevamente es en la región I donde ocurren las mayores variaciones en β y puede establecerse una relación entre los máximos en σ con los múltiples mínimos en β , similarmente a lo visto para la línea $4s$ (3D) en la región II no es tan clara la relación entre los máximos en σ con los mínimos en β , de hecho algunos máximos en σ corresponden con máximos en β , y en otros ni con máximos ni mínimos; otra semejanza entre estas dos líneas [$4s$ (3D) y $4s$ (1D)] es el hecho de que existe una meseta entre 32 y 34 eV en este caso con oscilaciones de β entre 2 y 1.26.

De ver el panel 3 de las Figuras 16 y 17 podemos concluir que el comportamiento en β para ambas líneas es muy similar. Las diferencias entre una y otra se debe a el hecho de que en la línea $4s$ (3D) se suman los espines electrónicos tanto del electrón $3d$ como del $4s$ y en la línea $4s$ (1D) se cancelan.

5.3.2 β de la línea $3d$ ($'S$).

En el panel 3 de la Figura 18 se muestra β de la línea $3d$ ($'S$) para el intervalo de energía de fotones entre 29 y 40.4 eV. Se aprecia una pendiente negativa de menores a mayores energías de fotones. Entre 33.3 y 33.7 eV el espectro está cortado pues el análisis en esta región es bastante complicado y no existe estructura alguna en esta región. Aparecen importantes variaciones en β entre 29 y 29.5 eV y entre 30 y 30.5 eV la confianza en estas es limitada por el bajo número de cuentas en estas regiones. El grupo de resonancias que aparece entre 29.5 y 30 eV presenta una β bastante uniforme en valores cercanos a 1.23. Las pequeñas variaciones en β entre 30.5 y 32 eV están claramente relacionadas con el grupo de resonancias que aparecen en este intervalo de energía de fotones. Entre 32.6 y 34 eV parece existir un mínimo en β , a medida que nos acercamos al primer umbral de ionización del electrón $3p$ la tendencia se modifica y β alcanza un máximo para después mantenerse relativamente constante en aproximadamente 0.8 hasta energía de fotones de 35.8, en esta región aparece el máximo en la sección eficaz ("resonancia gigante" en 35.24 eV) y este parece no tener influencia alguna en el comportamiento en β . El pequeño salto en β en 35.8 eV corresponde a la dificultad de empalmar los espectros que constituyen el espectro completo. La otra variación importante en β ocurre entre 36.5 y 37 eV estando claramente asociada con las resonancias en la región correspondiente.

6. Conclusiones.

A lo largo de este trabajo se presentaron los fundamentos físicos básicos para entender la espectrometría de fotoelectrones, se describió ampliamente el espectrómetro utilizado, sus modos de operar y la información que nos dan. También se detallaron las condiciones en que se realizó el experimento y se mostraron los resultados obtenidos así como la manera por la que se llegó a ellos.

La ecuación del efecto fotoeléctrico de Einstein junto con los balances de energía, momento angular y paridad se me revelaron como una sólida base para abordar el estudio de la estructura electrónica de los átomos mediante el proceso de fotoionización y sus dinámicas, particularmente la sección eficaz parcial de fotoionización σ y el parámetro de distribución angular de fotoelectrones β . La espectrometría de fotoelectrones utilizando radiación sincrotrónica (ESSR) explota las virtudes de esta última permitiéndonos hacer determinaciones experimentales de secciones eficaces σ y parámetros de distribución angular de fotoelectrones β en un amplio intervalo de energía de fotones de manera continua. Por lo que ciertamente es una herramienta muy útil para estudiar la estructura de átomos y otros sistemas cuánticos. El experimento de alta resolución realizado en Sc atómico nos permitió obtener la sección eficaz parcial relativa σ y por primera vez en este átomo el parámetro de distribución angular de fotoelectrones β para las líneas $4s$ (2D), $4s$ (1D) y $3d$ (1S) en la región de la resonancia gigante $3p \rightarrow 3d$ ($29 \leq h\nu$ (eV) ≤ 40.4). Los resultados para σ concuerdan con los obtenidos por Whitfield y colaboradores [Whitfield, 2001] que ciertamente revelan una estructura bastante compleja. Para β encontramos que las líneas $4s$ presentan un comportamiento bastante parecido, en donde las diferencias entre las dos se atribuye al hecho de que en la línea $4s$ (2D) se suman los espines electrónicos tanto del electrón $3d$ como del $4s$ teniendo $S=1$ y en la línea $4s$ (1D) se cancelan para tener $S=0$. El parámetro β de la línea $3d$ es claramente inclinado y esencialmente plano. Esto último ya que las variaciones importantes salvo la que aparece en 36.5 eV se manifiestan en regiones donde hay muy pocas cuentas. Las tres líneas estudiadas tienen en común que las resonancias que aparecen en σ están asociadas a fluctuaciones en β así como el hecho de que la aparición del primer umbral de ionización del electrón $3p$ coincide con un visible cambio en β .

Entonces experimentos como el que se ha llevado a cabo donde se obtienen la sección eficaz parcial de fotoionización y el parámetro de distribución angular de fotoelectrones para cierta subcapa de un átomo dado son fuertes pruebas para los modelos teóricos que pretenden explicar la estructura atómica, así como retos no delegables para quienes los construyen.

El experimento conducido durante Junio del 2001 en el Synchrotron Radiation Center de la Universidad de Wisconsin me mostró una perspectiva más amplia del quehacer científico en países desarrollados. Esto me hizo reflexionar en lo distante que estamos sin perder de vista lo valioso que tenemos ganado. Curiosamente para mí, lejos de abrumarme me motiva a seguir trabajando.

REFERENCIAS:

- Cruz, Chamizo, Garritz, *Estructura Atómica un enfoque Químico*, Adisson-Wessley Iberoamericana, E.U.A. 1991.
- Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 2a Ed, John Wiley & sons, England (1992).
- Jiménez Mier y Terán, José I., *México Nuclear*, 2, 29 (2001).
- Krause M. O., en *Electron Spectrometry of Atoms and Molecules* de Sinchrotron Radiation Research, Herman Winick y S. Doniach (eds), pp. 101-155, Plenum Publishing Corporation (1980).
- Krause M. O., Thomas A. Carlson y Anders Fahlman, *Phys. Rev. A* **30**, 1316 (1984).
- Kutzner M., en *Many-Electron Effects In Fotoionización de VUV and soft X ray Photoionization*, Uwe Becker and David A. Shirley (eds), p p. 60-62, Plenum Press, New York (1996).
- Martins M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, L223 (2002).
- Reininger R., S. L. Crossley, M. A. Lagergren, M.C. Severson, R.W.C. Hansen, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. A* **347**, 304 (1994).
- Smith, Glenn S., *An Introduction to Classical Electromagnetic Radiation*, 1a Ed, Cambridge University Press, p396, (1997).
- Sugar J y C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Dat. Supl.* **14**, 2 (1985).
- Whitfield S.B., M.O. Krause, P. Van der Meulen, C.D. Caldwell, *Phys. Rev. A* **50**, 1269 (1994).
- Whitfield S.B., K. Kehoe, R. Wehlitz, M.O. Krause, C.D. Caldwell, *Phys. Rev. A* **64**, 022701-1 (2001).
- Yeh, J.J., *Atomic Calculations of Photoionization Cross - Section and Asymetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publishers, p. 1, AT&T (1993).