

## EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DAS MOLÉCULAS DE METACRILATO DE METILA E ESTIRENO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

M. L. M. Rocco, G. G. B. de Souza

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

M. C. A. Lopes

Departamento de Física-ICE - UFJF - Campus Universitário - 36036-330 - Juiz de Fora - MG

C. A. Lucas

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFF - Morro do Valonguinho - Centro - 24210-140 - Niterói - RJ

Recebido em 7/1/97; aceito em 21/5/97

**ELECTRONIC EXCITATION OF THE METHYL METHACRYLATE AND STYRENE MOLECULES IN THE VUV RANGE.** Angle-resolved electron energy-loss spectra have been measured for the methyl methacrylate (MMA) and styrene molecules in the 0 - 50 eV energy range. The spectra have been obtained at 1 keV incident energy, with an energy resolution of 0.8 eV and covering an angular range of 2.0 to 7.0 degrees. Within our knowledge, this is the first gas-phase excitation spectrum for MMA and styrene in this energy range. The spectra of MMA at small scattering angles are dominated by an intense peak at 6.7 eV followed by a broad band centered at about 16 eV. In the case of styrene, six bands can be observed in the spectra. Based on the angular behaviour of the excitation spectra of these molecules, the low-lying peaks observed are considered to be associated predominantly with dipole-allowed processes. In both cases, new bands can be observed for excitation energies greater than 20 eV. This could be associated with dipole-forbidden transitions to shake-up and doubly-excited states.

**Keywords:** methyl methacrylate; styrene; excitation energy.

## INTRODUÇÃO

Como parte de um estudo sistemático dos processos de excitação na região do UVV (ultravioleta de vácuo) de monômeros de polímeros de interesse tecnológico, estudamos neste trabalho as moléculas de metacrilato de metila (MMA) e estireno. Os respectivos polímeros apresentam diferentes aplicações tecnológicas, como por exemplo utilização como resists<sup>1</sup> (polímeros, cuja solubilidade pode ser alterada pela interação com radiação) em técnicas de litografia de UV e de raios-X de elevada relevância para as áreas de microeletrônica e microfabricação<sup>1</sup>. A razão para se estudar os monômeros está relacionada com o fato conhecido dos espectros de absorção de polímeros serem semelhantes aos espectros dos respectivos monômeros, com os seus picos deslocados para maiores comprimentos de onda<sup>2</sup>. O estudo dos monômeros oferece consequentemente uma forma de visualizar o espectro de absorção dos polímeros correspondentes sem a presença de efeitos coletivos e danos por radiação.

Apesar da sua importância, muito pouca informação a respeito da estrutura eletrônica desses polímeros pode ser encontrada na literatura na região do UVV, que é a região de energia estudada neste trabalho. Para o polimetacrilato de metila (PMMA), os trabalhos disponíveis cobrem uma região de excitação de até 10 eV, como no trabalho de Onari<sup>2</sup>, ou de até 30 eV, como no trabalho de Ritsko e colaboradores<sup>3</sup>. Mais recentemente, Philipp e colaboradores<sup>4</sup> obtiveram o coeficiente de absorção do PMMA na faixa de comprimento de onda de ~240 - 170 nm. A atribuição das excitações de valência não é trivial; Ritsko et al.<sup>3</sup>, através de cálculos CNDO/S, atribuíram as bandas de valência a transições  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Filmes de poliestireno foram estudados através de várias técnicas, como a espectroscopia de perda de energia de elétrons<sup>5,6,7</sup>, a espectroscopia de reflexão<sup>8</sup>, de transmissão<sup>9</sup> e de absorção<sup>10,11</sup>.

S. Zilberg and Y. Haas<sup>12</sup> desenvolveram um estudo teórico do estireno e do  $\beta$ -metil estireno, através de métodos *ab initio*, no qual calcularam as frequências vibracionais associadas aos três primeiros estados excitados singlets ( $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$ ). O primeiro estudo de filmes de estireno na região do UVV, utilizando a espectroscopia de perda de energia de elétrons, foi realizado por Swiderek e colaboradores em 1993. Entretanto, este estudo abrange apenas a região de energia de excitação de até 7 eV. Recentemente, Philis e colaboradores<sup>13</sup> obtiveram o espectro de absorção do estireno em fase gasosa cobrindo uma região de energia de até 9,0 eV, onde observaram diferentes estados de Rydberg.

A espectroscopia de impacto de elétrons constitui-se numa técnica poderosa para o estudo de transições eletrônicas em átomos e moléculas, tanto para estudos da região de valência, onde os espectros são nitidamente moleculares, quanto de camada interna, sendo estes característicos dos átomos componentes das moléculas. Com um único dispositivo experimental consegue-se cobrir um amplo espectro de frequências, abrangendo desde o infravermelho até a região de raios-X, possibilitando assim o estudo de excitações vibracionais puras, excitações eletrônicas de valência e de camada interna, excitações a estados de Rydberg como também processos do contínuo (ressonâncias, autoionização, etc). Em certas condições experimentais, o espectro de perda de energia se assemelha ao espectro óptico. Uma vantagem adicional desta técnica em relação à técnica de fotoabsorção consiste na possibilidade de excitação de transições tanto permitidas quanto proibidas por dipolo elétrico. Tais resultados podem ser obtidos através do estudo da distribuição angular dos elétrons espalhados<sup>14-16</sup>.

A seção de choque diferencial,  $(d\sigma/d\Omega)_{on}$ , para a excitação de uma molécula com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, que interage com um elétron incidente de energia cinética  $E_k$ , é dada na Primeira Aproximação de Born (PAB) pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{on}} = \frac{4}{|K|^4} \left| \frac{k_f}{k_i} \right| |\epsilon_{\text{on}}(k)|^2 \quad (1)$$

onde  $\underline{0}$  representa o estado fundamental e  $\underline{n}$  o estado final excitado,  $\mathbf{K}$  é o momento transferido,  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ , e  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$  são respectivamente o momento inicial e o momento final do elétron espalhado e  $\epsilon_{\text{on}}(\mathbf{K})$  é o elemento de matriz para uma dada transição. Na Primeira Aproximação de Born, a força do oscilador generalizada,  $f_{\text{on}}(\mathbf{K})$ , está diretamente associada à seção de choque diferencial inelástica para a excitação de um átomo ou molécula do estado fundamental  $\underline{0}$  para um estado excitado  $\underline{n}$  através da expressão<sup>17</sup>:

$$f_{\text{on}}(\mathbf{K}) = \frac{E_{\text{on}}}{2} \left( \frac{|k_i|}{|k_f|} \right) |K|^2 \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{on}} \quad (2)$$

onde  $E_{\text{on}}$  é a energia de excitação. A força do oscilador generalizada é independente da energia do elétron incidente para energias nas quais a PAB é válida. Lassette and Skerbele<sup>18</sup> demonstraram que a força do oscilador generalizada tende a força do oscilador óptico (OOS) no limite em que  $K^2$  tende a zero. Isso pode ser facilmente verificado, expandindo-se a equação (2) em potências de  $K^{15}$ :

$$f_{\text{on}}(\mathbf{K}) = \text{OOS} + Kf^{(1)} + K^2f^{(2)} + \dots \quad (3)$$

O segundo e os demais termos de ordem superior da expansão acima tornam-se desprezíveis quando  $K$  tende a zero, condição que se verifica quando  $E_{\text{on}}$  é muito menor que a energia do elétron incidente e o ângulo de espalhamento é pequeno, obtendo-se portanto  $f_{\text{on}}(\mathbf{K}) = \text{OOS}$ .

O resultado acima pode ser considerado como equivalente a uma regra de seleção: no limite de transferência de momento igual a zero, as regras de seleção ópticas se aplicam a excitações por impacto de elétrons e os espectros assim obtidos se confundem com os espectros ópticos.

Neste trabalho, estudamos os processos de excitação eletrônica das moléculas de MMA e estireno utilizando-se um espectrômetro de impacto de elétrons, que opera na região do ultravioleta de vácuo e de raios-X, podendo cobrir uma faixa de energia de excitação até 500 eV. Os espectros foram obtidos na região de energia de excitação de 0 a 50 eV (camada de valência) e para uma energia de impacto de 1000 eV. Dentro de nosso conhecimento, este trabalho reporta pela primeira vez espectros das moléculas de MMA e estireno em fase gasosa na região de energia de excitação de até 50 eV.

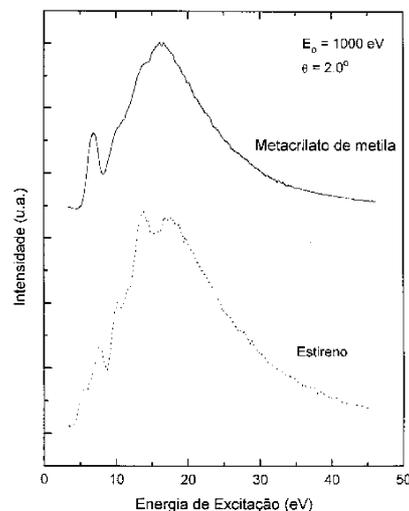
## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de perda de energia de elétrons foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de impacto de elétrons descrito anteriormente<sup>19,20</sup>, que consiste basicamente de um canhão de elétrons, um sistema de injeção de amostras, um dispositivo de posicionamento angular, um analisador eletrostático do tipo filtro de Wien e um detector do tipo Spiraltron. Este espectrômetro trabalha com a técnica de feixes cruzados<sup>19</sup>, que consiste em se fazer colidir perpendicularmente um feixe gasoso da substância em estudo e um feixe de elétrons bem colimado e de energia pré-determinada. Após a colisão, os elétrons espalhados são separados em energia pelo analisador de velocidades de elétrons e detectados pelo multiplicador de elétrons. Os pulsos gerados pelo detector passam por um sistema de amplificação, discriminação e contagem e são armazenados na memória de um microcomputador pessoal.

O feixe molecular é formado por efusão do gás através de uma agulha hipodérmica. As amostras foram gentilmente cedidas pelo Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Metacrilato de metila comercial fornecido pela Metacryl foi destilado sob pressão reduzida de 40 Torr para remoção do inibidor e conservado em geladeira antes de ser utilizado. Estireno comercial foi fornecido pela Nitriflex e lavado com solução de soda a 5% para remoção do inibidor, seguido de destilação sob pressão reduzida. A câmara de espalhamento está acoplada a um sistema de alto vácuo, obtendo-se uma pressão base da ordem de  $10^{-6}$  Torr e uma pressão de trabalho uma ordem de grandeza maior. Durante a aquisição de dados variou-se a energia do analisador filtro de Wien, cobrindo-se uma faixa de perda de energia de 0 a 50 eV, enquanto que a energia do canhão de elétrons e a tensão do detector foram mantidas fixas em 1000 eV e 2800 eV, respectivamente. Os espectros cobriram uma faixa angular de 2,0 a 7,0 graus, com uma resolução em energia de 0,8 eV (canhão de elétrons e analisador), determinada através da largura a meia altura do pico elástico no ângulo de espalhamento de 2,0 graus.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os espectros de perda de energia de elétrons das moléculas de MMA e estireno no ângulo de espalhamento de 2,0° e energia de impacto de 1000 eV. Os espectros cobrem a região de energia de excitação de 0 - 50 eV (camada de valência). Esta condição experimental (alta energia de impacto, pequeno ângulo de espalhamento) corresponde a valores muito pequenos do momento transferido,  $K^2$  (cerca de 0,1 u.a.) e conseqüentemente o espectro assim obtido representa o espectro óptico.



**Figura 1.** Espectros de excitação eletrônica das moléculas de metacrilato de metila e estireno no ângulo de espalhamento de 2,0 graus.

Para a molécula de MMA, pode-se observar um pico intenso em 6,7 eV, seguido de uma banda larga em 16,2 eV, que contém ombros em 10,1 e 13,9 eV. Este espectro se assemelha ao espectro obtido por Onari<sup>2</sup> para filmes finos de PMMA no que diz respeito a estrutura em 6,7 eV. A concordância com os dados de Ritsko e colaboradores<sup>3</sup> se dá na região de maiores energias. A atribuição das excitações de valência tanto para o PMMA como para o MMA não é trivial, já que diferentes orbitais moleculares podem ser excitados nesta região de energia. As bandas observadas no espectro do PMMA<sup>3</sup> foram atribuídas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

A comparação entre os espectros obtidos na região de ca-

mada de valência e de camada interna pode fornecer valiosas informações sobre a natureza das transições envolvidas. Recentemente, foi medido o espectro de fotoabsorção em fase gasosa da camada 1s do carbono para o MMA utilizando radiação síncrotron<sup>21</sup>. O espectro apresenta cinco bandas; o primeiro pico foi interpretado como uma transição do orbital 1s do carbono para o primeiro orbital não ocupado  $\pi^*$  (C=C) enquanto que o segundo pico, como uma transição ao orbital  $\pi^*$  (C=O). Para maiores energias do fóton, é possível observar as ressonâncias  $\sigma^*$ :  $\sigma^*$  (C-H),  $\sigma^*$  (C-O) e  $\sigma^*$  (C=O), respectivamente. A diferença em energia entre as duas primeiras transições é de 3,7 eV, um valor bastante próximo, dentro do erro experimental, do valor de 3,4 eV, encontrado para a diferença em energia entre as duas primeiras estruturas presentes no espectro de valência do MMA (Fig. 1). Este resultado sugere que o pico em 6,7 eV observado na figura 1 pode ser atribuído à transição do HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ao orbital  $\pi^*$  (C=C) e o segundo em 10,1 eV à transição ao orbital  $\pi^*$  (C=O). Para maiores energias de excitação, espera-se também a ocorrência de transições de elétrons  $\sigma$  ou excitações duplas de elétrons  $\pi$ .

No caso da molécula de estireno, pode-se observar no espectro da figura 1 seis picos nas energias de 5,3, 7,7, 10,3, 11,8, 13,7 e 17,1 eV, respectivamente. A região abaixo do primeiro potencial de ionização (IP), igual à 8,47 eV<sup>22</sup>, foi estudada anteriormente<sup>13</sup> e as estruturas observadas foram atribuídas a transições singlet. Nesta região de energia, foi possível detectar diferentes estados de Rydberg<sup>13</sup>. Na ausência de cálculos teóricos precisos, a atribuição das demais bandas não é direta; elas podem ser decorrentes de transições a estados  $\pi$  e  $\sigma$ , como no caso do MMA.

Uma informação bastante valiosa pode ser obtida com a medida de espectros em diferentes ângulos de espalhamento<sup>14-16</sup>. Tais resultados permitem a observação de transições proibidas por dipolo elétrico, que são muito pouco intensas em espectroscopias ópticas. A figura 2 apresenta os espectros de perda de energia de elétrons com variação angular para o MMA nos ângulos de espalhamento de 2,0, 4,0 e 7,0°. Primeiramente, pode-se observar que a intensidade do pico em 6,7 eV decresce à medida que o ângulo de espalhamento aumenta e esta é a tendência geral observada para as estruturas fracas que aparecem superpostas na banda larga em torno de 16 eV. A diminuição em intensidade destas estruturas com o ângulo de espalhamento e dessa forma com o momento transferido indica que estas transições são permitidas por dipolo elétrico. Além disso, o máximo da banda larga centrada em torno de 16 eV no ângulo de 2,0° é deslocado para maiores energias à medida que aumenta o ângulo de espalhamento, aparecendo em aproximadamente 30 eV no ângulo de 7,0°. Para a região de perda de energia e ângulos de espalhamento estudados neste trabalho, os valores de  $K^2$  são ainda pequenos ( $\leq 1,0$  u.a.) e dessa forma contribuições da cordilheira de Bethe não são esperadas<sup>17</sup>. Na ausência de cálculos teóricos que cubram esta região de energia, atribuiu-se estas estruturas largas e que aparecem para maiores energias de excitação como transições proibidas por dipolo.

Um comportamento bastante semelhante pode ser observado nos espectros de perda de energia de elétrons para a molécula de estireno, apresentados na figura 3, nos ângulos de espalhamento de 2 à 6°. Já à 6°, é possível observar drástica diminuição das estruturas presentes no espectro a baixo ângulo. Além disso, pode-se observar um alargamento da banda centrada em torno de 17 eV com o aumento do ângulo de espalhamento, indicando novamente a presença de processos proibidos nesta região de energia.

## CONCLUSÃO

Espectros de perda de energia de elétrons com variação angular foram obtidos para as moléculas de metacrilato de metila e estireno para uma energia de impacto de 1000 eV, cobrindo uma

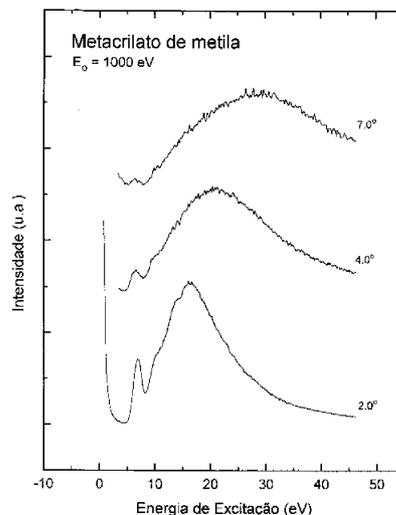


Figura 2. Espectros de excitação da molécula de metacrilato de metila nos ângulos de espalhamento de 2,0, 4,0 e 7,0 graus.

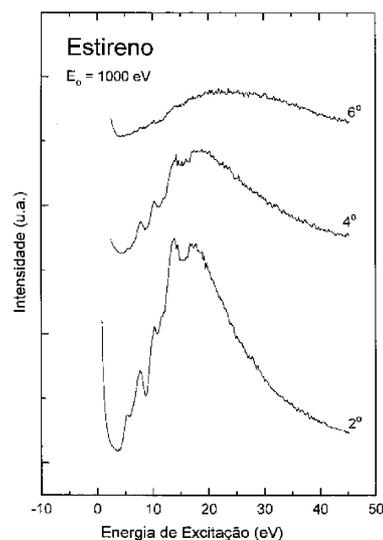


Figura 3. Espectros de excitação da molécula de estireno nos ângulos de espalhamento de 2,0, 4,0 e 6,0 graus.

região de energia de excitação de até 50 eV (camada de valência). Para pequenos ângulos de espalhamento, quando se tem valores muito pequenos de transferência de momento, o espectro de excitação se assemelha ao espectro óptico, que não é disponível na literatura para as moléculas estudadas neste trabalho na faixa de energia considerada. O estudo da variação angular dos espectros mostrou que até 20 eV ocorre uma forte predominância de processos de excitação permitidos por regras de seleção dipolares. Para maiores energias, observa-se novas bandas, que podem estar associadas a processos proibidos opticamente

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro. Os autores gostariam de agradecer à Profa. Elizabeth E. Monteiro do Instituto de Macromoléculas da UFRJ pelo fornecimento das amostras.

## REFERÊNCIAS

- Haller, I.; Feder, R.; Hatzakis, M.; Spiller, E.; *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 154.

2. Onari, S.; *J. Phys. Soc. Japan* **1969**, *26*, 500.
3. Ritsko, J. J.; Brillson, L. J.; Bigelow, R. W.; Fabish, T. J.; *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3931.
4. Philipp, H. R.; Cole, H. S.; Liu, Y. S.; Sitnik, T. A.; *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 192.
5. Swanson, N.; Powell, C. J.; *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 630.
6. La Villa, R. E.; Mendlowitz, H.; *J. Phys. Radium* **1964**, *25*, 114.
7. Swanson, N.; Powell, C. J.; *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 195.
8. Carter, J. G.; Jelinek, T. M.; Hamm, R. N.; Birkhoff, R. D.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2266.
9. Buck, W. L.; Thomas, B. R.; Weinreb, A.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 549.
10. Partridge, R. H.; *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4223.
11. Lukirskii, A. P.; Fomichev, V. A.; Brytov, I. A.; *Opt. Spectr. (URSS)* **1966**, *20*, 202.
12. Zilberg, S.; Haas, Y.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 20.
13. Philis, J. G.; Ioannidou, A.; Christodoulides, A. A.; *J. Mol. Spectr.* **1995**, *174*, 51.
14. Trajmar, S.; *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 14.
15. Brion, C. E.; Hamnett, A.; *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *45*, 1.
16. King, G. C.; Read, F. H.; *Atomic Inner-Shell Physics*; Plenum Publishing Corporation; England, 1985.
17. Inokuti, M.; *Rev. Mod. Phys.* **1971**, *43*, 297.
18. Lassetre, E. N.; Skerbele, A.; *Meth. Exp. Phys.* **1974**, *3*, 868.
19. de Souza, G. G. B.; Souza, A. C. de A.; *J. Phys. E* **1985**, *18*, 1037.
20. de Miranda, M. P.; Bielschowsky, C. E.; Boechat-Roberty, H. M.; de Souza, G. G. B.; *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2399.
21. Maciel, J. B.; de Brito, A. N.; de Souza, G. G. B.; comunicação privada.
22. Kesper, K.; Münzel, N.; Pietzuch, W.; Specht, H.; Schweig, A.; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1989**, *200*, 375.