



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RONALDO SOUSA ALVES

**FOTOFRAGMENTAÇÃO DO FORMALDEÍDO NA REGIÃO DA
VALÊNCIA.**

Salvador-BA

2021

RONALDO SOUSA ALVES

FOTOFRAGMENTAÇÃO DO FORMALDEÍDO NA REGIÃO DA VALÊNCIA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Manuela Souza Arruda

Salvador-BA

RONALDO SOUSA ALVES

FOTOFRAGMENTAÇÃO DO FORMALDEÍDO NA REGIÃO DA VALÊNCIA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovado em Salvador, 22 de novembro de 2021.

Membros da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva

(Membro Titular Interno – IF-UFBA)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

(Membro Titular Externo - UFF)

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

(Orientador – IF-UFBA)

Salvador-BA

2021

Três coisas que não voltam:

A flecha lançada
A palavra pronunciada
E a oportunidade perdida
(Provérbio Chinês)

“Tente uma, duas, três vezes e se possível a quarta e quantas vezes for necessário. Só não desista nas primeiras tentativas, a persistência é amiga da conquista. Se você quer chegar onde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz.”

(BIL Gates).

“Quando derrubamos os muros da nossa prisão e corremos para a liberdade, estamos na verdade correndo para um pátio maior”.

(Yuval Noah Harari)

“A injustiça em qualquer lugar é uma ameaça à justiça em todo lugar”.

(Martin Luther King Jr.)

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes”

(Cora Carolina)

Dedico esta dissertação à minha mãe Dona Elenilda (em especial pelos anos de luta que esteve no meu lado) aos meus orientadores e ao IF-UFBA por ter dado forças para não desistir e a todos que acreditaram nos meus esforços e na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo que ele tem feito na minha vida.

Aos professores: Dr. Frederico Vasconcellos Prudente (IF– UFBA) e Dra. Manuela Souza Arruda (IF-UFBA) pela proposta de trabalho e orientação na construção desta Dissertação. Sou grato aos dois professores pela paciência, simplicidade e humildade das inúmeras reuniões que tivemos.

A todos os amigos e amigas que me são tão estimados e queridos: Márcio, Joseane, Lucivaldo pqd, Sr. Medeiros, Miguel, Ilza, Raimundo, Dona Preta, João (Rock), Sr. Antônio (Novinho), Galo.

A grande amiga Maria Alecrim e a todo povo da família de Dona Ana, família que me fez sentir feliz no momento que estive presente. Também a Silvânia, Cristiano (Cris), Elisabete, Hilda e Ney. Mesmo distante, continuamos com a mesma amizade, o carinho e o respeito e a tantos outros, que me perdoem se não coloquei o nome.

Aos professores do Instituto de Física da UFBA: Dr. Luciano Abreu, Dr. Luiz Mendes, Dr. Denis Gilbert, Dr. Antônio Cadile, Dr. Mário Bertin, Dr. Ernesto Borges, Dr. Cássio Pigozzo, Dr. Jailton Almeida (in memoriam), Dr. Roberto Rivelino, Dr. Thiago Albuquerque, por contribuir com seus ensinamentos para minha formação profissional.

Aos discentes da pós-graduação IF-UFBA: Ademir, Isabela, Jaimara, Jerry ,Leonardo Cerqueira Rafael, Lucas Simões, Rosana, Felipe Ventura, Geisiane, Miguel, George, Olavo, Vagner, Leonardo Paiva, Elenilson, Hilderson, Welberth, Washington, Yulo, Leonardo Rojas e Edwin Mozo.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFBA: Dal, Nice, Gledson, Gilmar, pela boa convivência e colaboração, por todo apoio em prol desse trabalho no decorrer do curso.

À Secretaria da Pós – Graduação do Instituto de Física da UFBA: gostaria de agradecer a Marli, Lúcia Helena, Diego, Diva, Ana Lúcia, Anderson e em especial, destaco Marcos Paulo pelas nossas conversas, inúmeras gentilizas e ajuda com a burocracia acadêmica.

À direção do Instituto de Física da UFBA: gostaria de reiterar meu agradecimento: Dr. Ricardo Miranda (Diretor), Alexandre Gadelha (Vice-diretor) e Conceição por todo apoio e por sempre

estarem dispostos a contribuir com minha formação. A Sr Nelson e Deise que tornaram meus dias mais agradáveis, com risadas e eternos conselhos.

Aos professores e amigos do LEMFF, pelo apoio e ajuda.

A FAPESB por financiar o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Nesse trabalho estudamos a fotofragmentação do formaldeído em fase gasosa e na região da valência. Fragmentamos ou ionizamos a amostra com fótons na faixa de energia de 10 a 21 eV. A técnica utilizada foi a espectrometria de massa por tempo de voo, associada a técnica de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons, PEPICO. Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz TGM. Construimos as curvas de produção parcial de íons (PIY) dos principais fragmentos do formaldeído ($m/q = 30, 29, 28, 2$ e 1) e em torno da energia de abertura de cada canal. Os espectros da produção relativa destes íons, também foram apresentados na faixa de energia de 10,70 eV a 21,50 eV. Determinamos as energias de aparecimento dos principais fragmentos produzidos e o percentual de produção dos íons na faixa de energia estudada. Nossos resultados foram analisados e comparados com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. No geral, nossos resultados possuem uma boa concordância com os resultados encontrados na literatura.

PALAVRAS CHAVES

Formaldeído, fotofragmentação, espectrometria de massa.

ABSTRACT

In this work, we studied the photofragmentation of formaldehyde in the gas phase and in the valence region. We fragment or ionize the sample with photons in the energy range of 10 to 21 eV. The technique used was time-of-flight mass spectrometry, associated with the technique photoelectrons and photoions coincidence, PEPICO. Experimental data were obtained at the National Synchrotron Light Laboratory, in the TGM beamline. We constructed partial ion production (PIY) curves for the main formaldehyde fragments ($m/q = 30, 29, 28, 2$ and 1) and around the opening energy of each channel. The spectra of the relative production of these ions were also presented in the energy range from 10.70 eV to 21.50 eV. We determined the appearance energies of the main fragments produced and the percentage of ions production in the studied energy range. Our results were analyzed and compared with theoretical and experimental results available in the literature. Overall, our results are in good agreement with the results found in the literature.

KEYWORDS

Formaldehyde, photofragmentation, mass spectrometry.

Lista de figuras

2.1 Esquemas dos níveis moleculares	15
2.2 Esquema das excitações eletrônicas e dos processos de decaimento	17
2.3 Esquema dos aceleradores de elétrons e das linhas de luz.	20
2.4 Esquema da linha de luz D05:TGM	22
2.5 Sistema de entrada de amostra gasosa	26
2.6 Sistema de entrada de amostras gasosas: fortinho.	26
2.7 Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo	28
2.8 Esquema das regiões que íons percorrem no espectrômetro	31
3.1 Montagem experimental utilizada para produção do formaldeído, com o detalhe da armadilha de gelo seco.	38
3.2 Espectro do tempo de voo do formaldeído para as energias de 11,50, 13,00, 14,00, 15,00, 17,00 e 20,00eV	39
3.3 Espectro de massa do formaldeído para energias de 11,50, 13,00, 14,00, 15,00, 17,00 e 20,00 eV	40
3.4 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 30 e espectro de massa para energia de 10,74 eV	42
3.5 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 29 e espectro de massa para energia de 10,74 eV	43
3.6 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 28 e espectro de massa para energia de 11,98 eV	44
3.7 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 2 e espectro de massa para energia de 15,92 eV	45
3.8 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 1 e espectro de massa para energia de 18,26 eV	46
3.9 Espectro de intensidade da relativa do Formaldeído, para fótons na região de energia de 10,24 a 21,40 eV	49

Lista de Tabelas

2.1 Potenciais característicos aplicados para obter a máxima eficiência de coleção de íons..	30
3.1 Possíveis íons de serem obtidos na fotofragmentação do formadeído e suas razões massa/carga	41
3.2 Energias dos canais de dissociação da molécula do formaldeído	47
3.3 Produções relativas dos fragmentos iônicos observados no processo de fotoionização da molécula de formaldeído.	51

Sumário

1 Introdução	10
2 Princípios e Metodologia Experimental	13
2.1 Fotoabsorção e Mecanismos de Relaxação Molecular	13
2.1.1 Fotoexcitação	17
2.1.2 Fotoionização.	18
2.1.3 Autoionização.	18
2.2 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	19.
2.3 A Linha TGM	22
2.4 A Estação Experimental	24
2.4.1 O Sistema de aquisição de dados.	24
2.4.2 Sistema de entrada de amostras.	25
2.4.3 O TOF-MS e a técnica PEPICO	27
2.5 As Equações de Tempo de Voo.	30
2.6 Os Espectros.	34
2.6.1 Espectro de tempo de voo.	34
2.6.2 Espectro de massa.	34
2.6.3 Espectro da produção parcial de íons.	35
2.6.4 Espectro da produção relativa de íons	35
3 Resultados	36
3.1 Produção do Formaldeído	37
3.2 Espectro do Tempo de Voo e de Massa	38
3.3 O espectro da Produção Parcial de Íons	41
3.4 Espectro de Produção Relativa	48
4 Conclusões e perspectivas	55
Referências	58

Capítulo 1: Introdução

A presente dissertação consiste no estudo da fragmentação molecular do formaldeído (H_2CO) induzida pela interação de fótons de baixas energias, na região da valência. O formaldeído é o mais simples e um dos mais reativos dos aldeídos, grupo de substâncias químicas de fórmula geral $\text{R}_2\text{R}_2\text{CO}$ [1]. Possui apenas um átomo de carbono, um átomo de oxigênio, dois átomos de hidrogênio e peso molecular de 30.026. Em condições normais, o formaldeído é um gás venenoso e incolor, sintetizado pela oxidação do metanol. [2].

O formaldeído já foi extensivamente detectado no meio interestelar e nas regiões de formação de estrelas onde interage com radiações ionizantes na faixa do ultravioleta e em outras faixas de energia. O formaldeído foi também a primeira molécula poliatômica orgânica a ser observada no ambiente interestelar [3]. Além de ser uma molécula de importância na astrofísica, o formaldeído é usado pela indústria como antisséptico, fixador histológico, reagentes químicos de uso geral para aplicações laboratoriais e na produção de plásticos e fertilizantes [4].

Devido à simplicidade da molécula e a sua importância para o entendimento do processo de evolução química do universo, existem vários estudos teóricos e experimentais envolvendo a fotoionização do formaldeído. Dentre os trabalhos teóricos, podemos citar o do Bombach *et al* [5], publicado em 1981, que estudou o comportamento dos fragmentos de cátions moleculares do formaldeído utilizando a

técnica de coincidência entre fotoelétron e fotoíon (PEPICO – Photoelectron –Photoion Coincidence technique). Em 1978, Langhoff *et al* [6] publicaram um trabalho teórico das seções de choque de fotoabsorção parcial e total e de fotoionização do formaldeído utilizando cálculos *ab initio* realizado no nível estático - troca de canais separados (IVO-Separated- Channel Estatic-Exchange). Nosso grupo, em colaboração com pesquisadores de outras instituições, realizou uma investigação teórica e experimental da interação da radiação ultravioleta de vácuo com o formaldeído em fase gasosa. E recentemente, Zanchet *et al* (2020) [7] estudaram a fotoionização do formaldeído por meio de experimentos PEPICO e cálculos *ab initio*.

Neste trabalho, fizemos um estudo da fragmentação da molécula do formaldeído. Um jato gasoso molecular do formaldeído foi excitado na região de valência por fótons com energia entre 10 a 21 eV. Os produtos desta interação foram analisados utilizando a espectrometria de massa por tempo de voo (TOF) associada a técnica de coincidência entre fotoelétron e fotoíon (PEPICO). Com a técnica utilizada é possível identificar os fragmentos iônicos formados, pelas respectivas razões massa-carga. Determinar o percentual de produção de cada fragmento em função da energia dos fótons e determinar também a energia de aparecimento (ou abertura de canal) de cada íon formado. As medidas desta dissertação foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas, São Paulo. A linha de luz utilizada foi a TGM, que possui um monocromador de grades Toroidais (TGM).

Esta dissertação está dividida em 4 capítulos. O capítulo 1 é a presente introdução. No capítulo 2 abordamos a fundamentação teórica e a metodologia experimental empregada. Descrevemos brevemente a interação da radiação com a matéria, apresentando os processos de absorção e relaxação molecular. Na parte experimental descrevemos brevemente o LNLS, a linha de luz TGM, a espectrometria de massa por tempo de voo, as equações de tempo de voo e os espectros obtidos com a técnica PEPICO. No capítulo 3 apresentamos os resultados. Especificamente, apresentamos os espectros obtidos para o formaldeído: espectros de tempo de voo, de massa e de produção relativa de íons. Determinamos a energia de aparecimento dos

íons produzidos e comparamos o percentual de produções destes íons. Analisamos os resultados deste trabalho e comparamos com resultados encontrados na literatura. No capítulo 4 apresentamos as conclusões e perspectivas, reunimos os principais resultados obtidos e apresentamos possíveis continuações deste trabalho.

Capítulo 2: Princípios e Metodologia Experimental

2.1 - Fotoabsorção e Mecanismos de Relaxação Molecular

Podemos dividir os elétrons numa molécula ou átomo de acordo com suas energias de ligação, sendo eles: elétrons do caroço ou camada interna, ou ainda, elétrons de valência ou camada externa. Os elétrons de caroço podem favorecer informação sobre um átomo específico e sua interação com a vizinhança, por serem elétrons mais localizados. Já os elétrons de valência são deslocalizados, pertencendo ao sistema como um todo e participando ativamente das ligações químicas.

Um orbital é definido como uma função de onda de uma simples partícula, um elétron [8]. Considerando o *spin* do elétron e o princípio de exclusão de Pauli, cada orbital molecular pode ser associado a dois elétrons. Assim, considerando a energia e a forma espacial da distribuição eletrônica dos orbitais moleculares (OM), podemos classificá-los com se segue: [8].

- Orbitais de caroço - possuem um forte caráter atômico, são localizados e não estão envolvidos em ligações químicas.
- Orbitais de valência - são deslocalizados, participam de ligação química, podem ser do tipo ligantes, não- ligantes e antiligantes;

- Orbitais de Rydberg - possuem caráter atômico difuso e são em geral não-ligantes;
- Orbitais do contínuo - localizam-se acima do nível de vácuo ($E=0$) e possuem energia positiva. Nestes orbitais, o elétron não está ligado à molécula, ou seja, representa um elétron espalhado.

Na figura 2.1, apresentamos uma representação esquemática destes orbitais moleculares em uma molécula diatômica. Em particular, os traços contínuos representam os orbitais ligados ($E<0$) e os tracejados orbitais do contínuo ($E>0$). As bolinhas cheias representam elétrons ocupando um determinado orbital. As bolinhas vazias representam estados não ocupados por elétrons. Na figura observamos 04 (quatro) orbitais do caroço (dois associados a cada núcleo), 04 (quatro) orbitais de valência (sendo que os orbitais π e π^* comportam 04 (quatro) elétrons cada por causa de uma degenerescência espacial e os orbitais σ e σ^* comportam 02 (dois) elétrons). Os orbitais de Rydberg estão quase no nível de vácuo e os orbitais do contínuo.

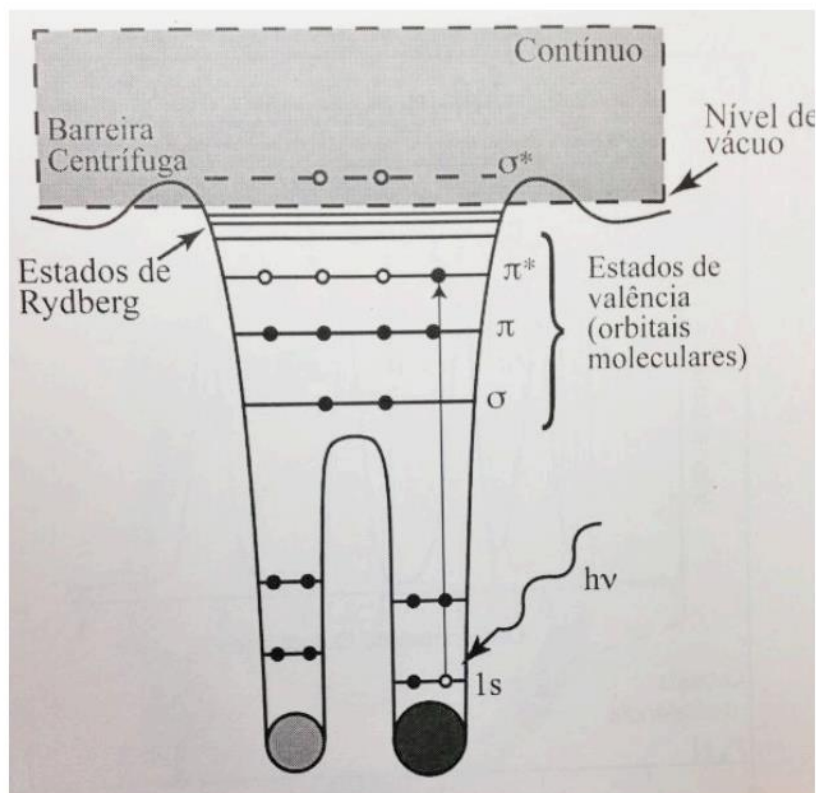


Figura 2.1: Esquema dos níveis moleculares [9].

Nesta figura em particular está representado um dos possíveis processos de excitação eletrônica por absorção, pela molécula, de um fóton com energia $h\nu$, fazendo com que um elétron do orbital $1s$ (do caroço) seja promovido para o orbital de valência desocupado π^* . Entretanto, quando o fóton é absorvido pela molécula, diferentes processos podem ocorrer, como a excitação rotacional e vibracional da molécula (sem mudança de seu estado eletrônico), e diferentes processos que envolvem transições entre diferentes estados eletrônicos da molécula. Que tipo de processo ocorre é dependente, em geral, da energia dos fótons incidentes na molécula. Transições rotacionais ocorrem devido a fótons na região do micro-ondas, transições vibracionais na região do infravermelho e as transições eletrônicas ocorrem nas regiões do visível, do ultravioleta e dos raios-X. Em particular, nesta dissertação estamos interessados somente em processos que envolvem transições eletrônicas.

Considerando somente transições eletrônicas, quando o fóton é absorvido pela molécula, pode ocorrer excitação neutra ($AB + h\nu \rightarrow AB^*$) ou ionização. Na excitação neutra, a energia do fóton é suficiente para promover um elétron de um orbital ocupado para orbitais de maior energia, deixando a molécula em um estado excitado. Por outro lado, se o fóton incidente tem energia igual ou maior do que o primeiro potencial de ionização da molécula, um elétron do caroço ou valência é arrancado da molécula formando um cátion por meio do processo conhecido como excitação ionizante ou fotoionização.

Estas excitações (neutra ou ionizante) podem provocar perturbações na molécula que podem induzir a quebra de determinadas ligações químicas, fragmentando a molécula em constituintes menores. Além disso, moléculas excitadas podem decair por emissão radioativa ou não radioativa. A emissão não radioativa é dominante para moléculas orgânicas [10], que são de interesse neste trabalho. Para os elementos C, H e O (átomos contidos no formaldeído), por exemplo, os decaimentos radioativos contribuem com menos de 3% da probabilidade total de decaimento [9], deste modo apresentamos apenas os decaimentos não radioativos.

Na figura 2.2 apresentamos diferentes processos que podem ocorrer a ionização da molécula, envolvendo tanto de elétrons dos níveis de caroço quanto os dos níveis de valência, devido à absorção de radiação ultravioleta ou de raios-X. A ionização dos elétrons de orbitais de valência ocorrem em menores energias, por possuírem menor energia de ligação e por estarem mais afastados dos núcleos dos átomos ou moléculas. Já os elétrons de caroço tem maior energia de ligação, por eles estarem mais próximos dos núcleos dos átomos ou moléculas. Portanto, por se encontrarem mais fortemente ligados é então necessário um fóton com energia maior para ocasionar a transição eletrônica.

A seguir, descrevemos, de forma resumida, os diferentes processos que podem ocorrer na faixa de energia que estamos interessados. Especificamente, trabalhamos com um feixe de luz síncrotron, com fótons com energia ($h\nu$) entre 10,0 eV e 21,5 eV.

Ou seja, somente elétrons das camadas (orbitais) de valência são excitados neste processo. Outros processos não serão detalhados aqui, principalmente os que envolvem a excitação de elétrons de caroço e que também se encontram na figura 2.2.

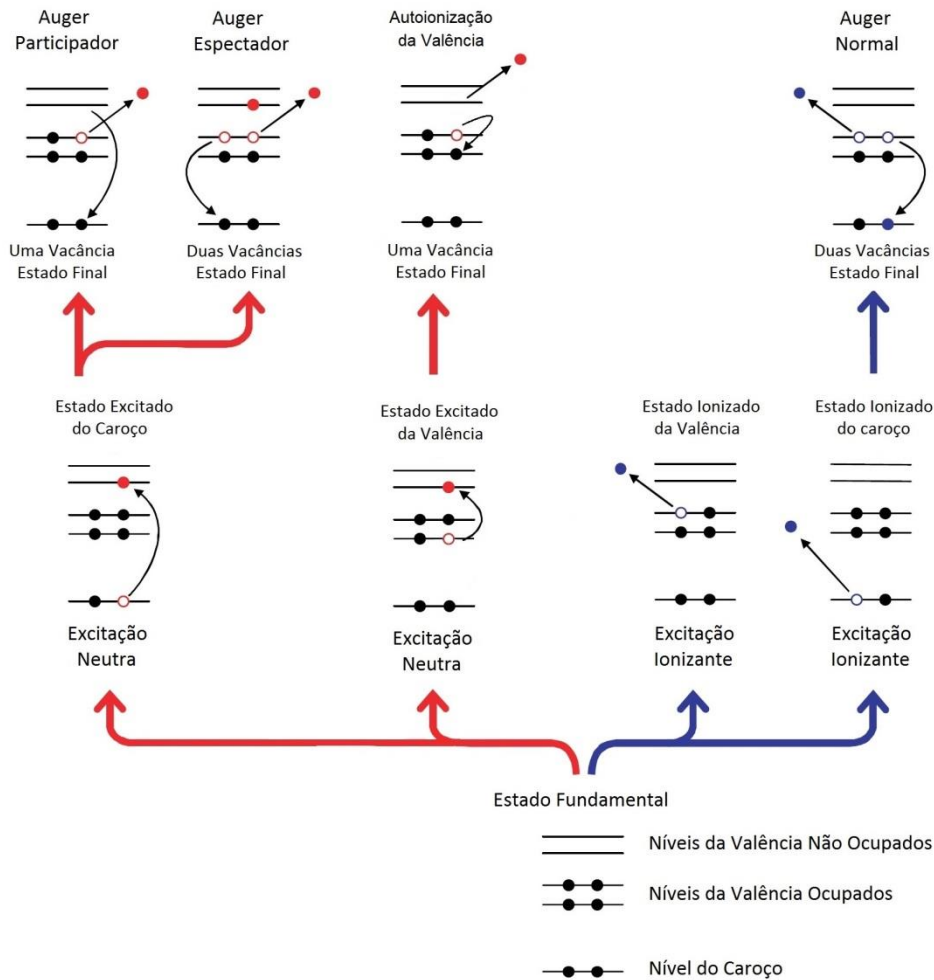


Figura 2.2: Esquema das excitações eletrônicas e dos processos de decaimento. Adaptado da referência [10].

2.1.1- Fotoexcitação

A energia fornecida pelo fóton ao incidir num sistema composto por átomo ou molécula (neutra) pode ser totalmente absorvida provocando a excitação de um elétron de um orbital inicialmente ocupado para um orbital desocupado de energia superior, ocorrendo uma excitação da molécula. Essa energia absorvida pode ser distribuída para

graus de liberdade molecular, ocasionando, eventualmente, a sua dissociação, ou pode ser reemitida como um fóton de energia igual à transição realizada. A primeira parte do processo pode ser representado pela expressão:



O símbolo (*) representa nesta expressão que a molécula está em um estado excitado.

2.1.2 - Fotoionização

A energia propagada pelo fóton, ao incidir num sistema composto por átomos ou moléculas (neutros), pode ser absorvida provocando a promoção de um elétron, que inicialmente encontra-se em um orbital ocupado de menor energia, para um orbital desocupado de maior energia na região do contínuo, levando à ionização do sistema e podendo ocasionar a relaxação molecular. Este processo eletrônico pode ser representado pela expressão:



2.1.3 - Autoionização

Referindo-se apenas aos orbitais de valência de uma molécula específica um elétron quando absorve um fóton pode ser promovido para orbital mais externo, com $E < 0$. A relaxação deste sistema pode ocorrer quando um elétron de um dos orbitais da valência ocupados mais externo decai para a vacância, originada da fotoabsorção, fazendo com que o excesso de energia seja convertido em energia cinética do elétron inicialmente excitado, dando origem ao que chamamos de autoionização.

Como salientado anteriormente, alguns processos de fotoabsorção e consequente relaxação descritos na figura 2.2 são referentes às interações fóton–(elétron do caroço). Como também já foi dito, este não é o objetivo de estudo desta dissertação (Ex: Excitação/Ionização de Caroço, Decaimento Auger). Para mais detalhes, consultar outros trabalhos de nosso grupo de pesquisa [12].

Depois de discutido alguns aspectos mais qualitativos sobre os orbitais moleculares e os processos envolvendo a absorção de fótons por moléculas, não temos como fornecer expressões analíticas simples para os níveis eletrônicos de moléculas mais complexas. De fato, cálculos computacionais sofisticados aperfeiçoam e tentam reproduzir as energias dos orbitais, orbitais de ionização, etc [13], mas fogem do escopo da presente dissertação. Nas próximas seções deste capítulo, discutiremos os aspectos técnicos e metodológicos experimentais pertinentes ao trabalho.

2.2 - O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

As medidas feitas nesse trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), situado na cidade de Campinas, em São Paulo. O LNLS faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e foi o responsável pela operação da fonte UVX, a primeira fonte de luz síncrotron do Hemisfério Sul, a qual utilizamos para a realização deste trabalho. Atualmente, o LNLS é responsável pela operação do Sirius, a nova fonte de luz síncrotron do Brasil.

Na figura 2.3 temos um esquema dos três aceleradores de elétrons que compõe a fonte UVX: o acelerador linear, o anel injetor (ou Booster) e o anel de armazenamento. No esquema também é apresentado 18 linhas de luz, dispostas em torno do anel de armazenamento. As linhas de luz são as estações experimentais onde os materiais são analisados.

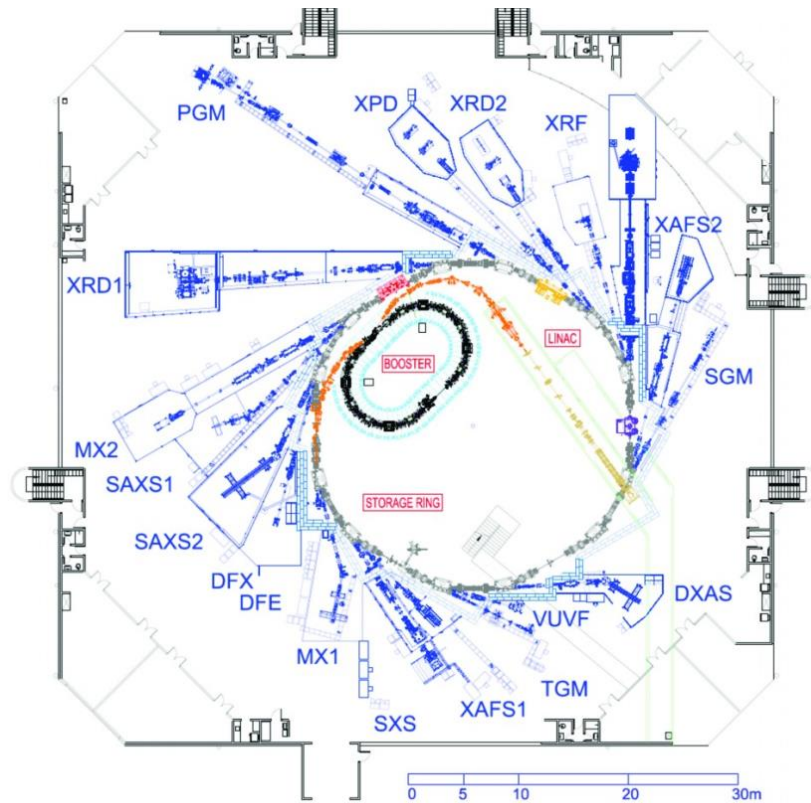


Figura 2.3: Esquema dos aceleradores de elétrons e das linhas de luz do LNLS [14].

A luz síncrotron é a radiação eletromagnética que é emitida quando partículas carregadas são aceleradas a velocidades relativísticas sob a ação de campos magnéticos e elétricos. O campo magnético causa a deflexão da partícula para uma órbita circular, enquanto o campo elétrico pode ser usado para aumentar o módulo da velocidade de partícula ou repor a energia dissipada na forma de radiação síncrotron [15]. A radiação síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético, vai desde o infravermelho os raios-X duros.

A alta intensidade e o alto brilho fornecidos pela radiação síncrotron tornam o seu uso muito vantajoso como fonte de excitação/ionização molecular, pois um grande número de fótons chegam a amostra. Deste modo é possível obter espectros com alta resolução e em um tempo curto, quando comparado com outras fontes de fótons. O

número total de fótons emitidos quando os elétrons são acelerados é proporcional à potência total irradiada por um elétron, dada pela seguinte equação:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c \beta^4 \gamma^4}{R^2} \quad (2.3)$$

em que e é a carga do elétron, c a velocidade da luz, R o raio de curvatura produzido pelo magneto do dipolo, $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ é fator de Lorentz e $\beta = \frac{v}{c}$, sendo v a velocidade do elétron. Como a potência emitida depende do fator γ^4 , ela cresce com quarta potência da energia e diminui com a quarta potência da massa da partícula carregada. Deste modo, partículas leves, como os elétrons, são as melhores fontes para a produção da radiação síncrotron.

O feixe de luz, proveniente do elétron acelerado, é emitido no formato de cone estreito, tangente à trajetória dos elétrons, cujo ângulo de abertura é inversamente proporcional à energia dos elétrons (E).

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{1}{2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E} \quad (2.4)$$

onde m_0 é a massa de repouso dos elétrons. Portanto, quanto maior for a energia dos elétrons menor o ângulo de abertura e mais fótons chegarão na amostra. O feixe obtido LNLS possui, aproximadamente, 1 mm de largura e 0,1 mm de altura. A demonstração das equações (2.3) e (2.4) foi feita de maneira detalhada, partindo da força de Lorentz na referência [16].

A fonte de luz síncrotron UVX do LNLS, é uma fonte de segunda geração, pois a maioria das linhas de luz utiliza a radiação síncrotron emitida nos dipolos. Dispõe de um sistema de injeção de elétrons e de um anel de armazenamento de elétrons. O sistema de injeção inclui um canhão de elétrons, que produz uma corrente eletrônica por efeito termiônico, um acelerador linear de elétrons de 18 m de comprimento (LINAC) e um acelerador circular, o anel injetor (Booster) com 34 m de perímetro. O LINAC tem a capacidade de acelerar os elétrons, produzidos pelo canhão eletrônico, para a energia máxima de 120 MeV. O Booster acelera os elétrons provenientes do LINAC, para

energias de 500 MeV e injeta esses elétrons no anel de armazenamento. Durante o processo de injeção no anel de armazenamento, os elétrons são inicialmente acelerados até atingir 1,37 GeV, a sua energia de operação.

O anel de armazenamento possui 29,7 m de diâmetro e é composto por 6 secções retas, ligadas por eletroímãs, responsáveis por curvar a trajetória do feixe. Nos trechos curvos, a aceleração centrípeta faz com que os elétrons emitam radiação síncrotron, perdendo energia. Uma cavidade de radiofrequência, que inicialmente acelera os elétrons 1,37 GeV, é responsável por repor energia perdida na forma de radiação síncrotron. A corrente típica de trabalho, após a injeção, é da ordem de 200 mA. Para esta corrente a perda de energia por volta nos dipolos é 114 keV e a potência total irradiada nos dipolos é 11,4 kW. A câmara onde os elétrons circulam no anel de armazenamento é mantida em ultra-alto vácuo (10^{-9} - 10^{-11} mbar). Esse nível de vácuo é necessário para manter a estabilidade da órbita do feixe de elétrons. Caso contrário, os elétrons seriam espalhados pelas moléculas do ar.

2.3 - A Linha TGM

Utilizamos, neste trabalho, a linha de Luz D05A- TGM (Monocromador de Grade Toriodal), que fornece fótons de 3 a 330 eV. Uma visão detalhada da aparelhagem óptica desta linha de luz está disposta na figura 2.4.

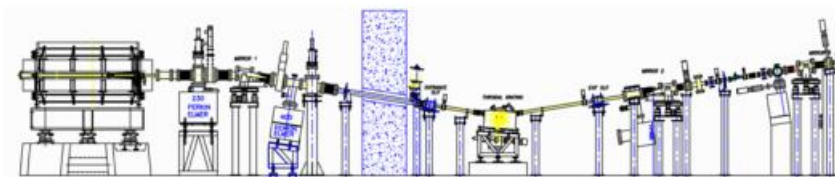


Figura 2.4: Esquema da linha de luz D05A:TGM [17].

Esta linha permite realizar experimentos em diversas áreas, como, física da matéria condensada, física atômica e molecular, geociências, astrofísica, entre outras.

A Linha de Luz TGM possui um monocromador de grades toroidais, responsável por selecionar o comprimento de onda (ou energia dos fótons) que chegará até a amostra. Quando o feixe de luz policromático incide na rede de difração do monocromador, a luz emergente para um dado ângulo é composta por fótons com energias que são múltiplos inteiros de $h\nu$. Além dos fótons com energia desejada, $h\nu$, chegam à câmara experimental harmônico de ordens superior ($2h\nu$, $3h\nu$, ...) que constituem uma contaminação.

Na faixa de energia que trabalhamos na TGM, uma maneira de eliminar os harmônicos de ordens superiores é utilizando um filtro de gás nobre. Se o feixe de fótons passar por uma região preenchida com gás nobre, os fótons que possuem energias maiores do que a energia do primeiro potencial de ionização do gás serão absorvidos, os que possuem energias abaixo do primeiro potencial de ionização passam pelo filtro e chegam na câmara experimental.

Neste trabalho utilizamos a terceira grade do monocromador que, quando as medidas foram realizadas, fornecia fótons de com energia na região de 7,3 - 35,0 eV. Deste modo, o filtro utilizado pode ser composto por uma mistura de neônio, argônio e Criptônio, cujas as energias de ionização são, 21,535 eV, 15,760 eV e 14,000 eV, respectivamente. Na região de 8 a 11 eV, que abrange o potencial de ionização do formaldeído, é usada uma mistura de Neônio e Argônio, pois os harmônicos de segunda ordem (16 e 22 eV) estão acima dos potenciais de ionização dos gases citados. Acima de 11 eV apenas o neônio é utilizado no filtro. A vantagem de usar a mistura de gases (Ne e Ar), na faixa de 8 a 11 eV, é diminuir a capacidade de bombeamento necessária [18].

2.4 - A Estação Experimental

A estação experimental é composta pelo sistema de aquisição de dados, pelo sistema de entrada de amostras e pelo espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF-MS) associado à técnica de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons.

2.4.1 - O Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados é composto por dois detectores de placas de microcanais (MCP) [19], um de elétrons e outro de íons, dois pré-amplificadores e discriminadores de canais, uma placa TDC e os softwares, MCDWin e Igor Pro 4.5. O detector de íons é constituído por dois MCP de 25 mm de diâmetros empilhados na configuração “Chevron”, que permite intensificar o sinal elétrico de saída. Os microcanais de um detector MCP são cobertos por uma camada de um material semicondutor. Esse material permite que elétrons, chamados de secundários, sejam liberados quando um fotoelétron ou um íon atinge a parede de um microcanal. Em um efeito cascata, esses elétrons secundários liberam outros elétrons ao se chocarem na parede do microcanal, de modo que, cada microcanal atua como multiplicador de elétrons. Os elétrons (ou pulsos) que deixam o MCP são coletados por anodos, impedância de 50 Ω , e acoplados por meio de um capacitor, o mais perto possível do ânodo, para reduzir sinais de reflexão, que podem causar falsas coincidências. Os pulsos P77886, fabricado pela FASTCom TEC. Discriminadores internos do cartão podem ser usados, fornecendo resolução multicanal de 1 ns [20].

A interface gráfica MCD-Win permite manipular o sistema de aquisição de dados, controla a placa TDC conversara de pulsos, ligada aos detectores e a um computador. O software Igor 4.5, produzido pela Wavemetrics, é destinado à exibição e ao tratamento dos dados experimentais, além de controlar alguns parâmetros experimentais. Ambos os programas se comunicam um com outro, de modo que é possível visualizar gráficos e manipular os dados coletados, enquanto a aquisição é feita em segundo plano.

2.4.2 - Sistema de entrada de amostras

Nesta estação experimental, é possível trabalhar com amostras que, a temperatura e pressão do ambiente, estão nos estados sólido, líquido ou gasoso. No entanto, a amostra sempre é inserida na câmara experimental, para interagir com os fótons, no estado gasoso. Nas figuras 2.5 e 2.6 apresentamos respectivamente a porta amostras para líquidos e o “forninho”, que pode ser usado com amostras nos estados sólido (em forma de pó) e líquido.

No primeiro sistema, a amostra é colocada em um porta amostra, semelhante a um tubo de ensaio. Através de um sistema de bombeamento, a pressão acima da superfície do líquido é reduzida e parte da amostra passa para o estado gasoso. O sistema de bombeamento é então, utilizado para levar o gás até uma agulha hipodérmica, através da qual será inserido na região de extração da câmara experimental. A agulha hipodérmica é montada em um manipulador, com o qual é possível ajustar as suas coordenadas especiais (x, y, z) em relação à posição do feixe de fótons. Esta agulha tem diâmetro interno de 0,88 mm e comprimento 55 mm [20]. Este sistema é indicado para amostras líquidas que tem uma pressão de vapor moderada para alta.

No caso de amostras no estado gasoso, o porta amostra para líquidos é retirado e a conexão de saída do gás é acoplada no mesmo sistema de entrada de amostras, apresentado na Figura 2.5. Neste trabalho, produzimos o formaldeído, que é um gás a temperatura e pressão ambientes, a partir do paraformaldeído; detalhes da sua produção serão apresentados no Capítulo 3.



Figura 2.5: Sistema de entrada de amostra gasosa.

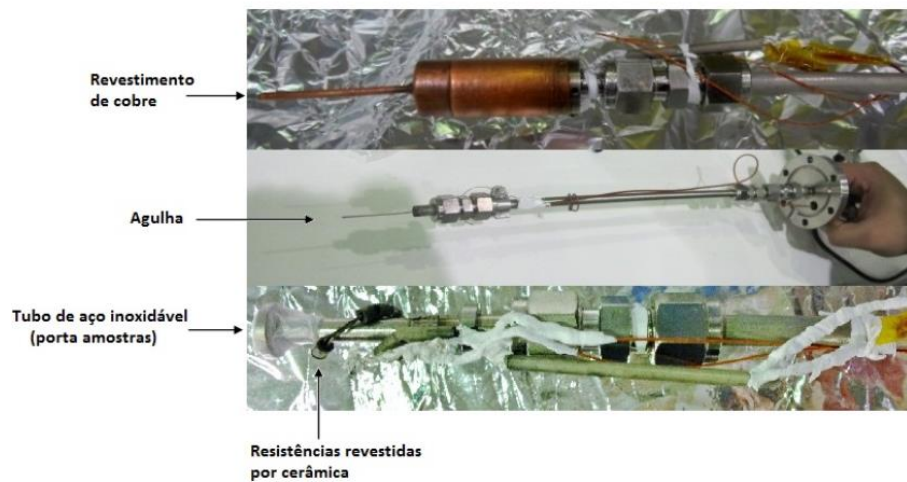


Figura 2.6: Sistema de entrada de amostras gasosas: fornilho.

Amostra sólida, em forma de pó, ou líquida com baixa pressão de vapor devem ser inserida na câmara experimental pelo segundo sistema denominado “forninho”. Esse aparelho contém um pequeno tubo de aço inoxidável, que é preenchido com o pó da amostra ou, no caso de amostras líquidas, pode ser preenchido com lã de vidro embebida na amostra. O forninho é diretamente acoplado à agulha hipodérmica, que, neste sistema, é revestida por uma proteção de cobre e não pode ter a sua posição manipulada. Um conjunto de resistências elétricas coberto por cerâmicas permite aquecer o recipiente contendo a lã de vidro, facilitando a evaporação da amostra. Em alguns casos, não é necessário o aquecimento, a baixa pressão na câmara experimental é suficiente para a amostra contida na lã de vidro ser ejetada através da agulha na região de extração.

2.4.3 - O TOF-MS e a técnica PEPICO

A espectroscopia de massa por tempo de voo, empregada no presente trabalho, é embasada na técnica de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons, denominada PEPICO. Esta técnica consiste em identificar fragmentos iônicos a partir da coincidência com um fotoelétron, usando como medida o intervalo de tempo que os íons gastam para percorrer determinadas distâncias.

O espectrômetro de massa por tempo de voo usado neste trabalho foi construído na Universidade de Brasília. Possui geometria cilíndrica e segue o modelo de Wiley e McLaren [21], que propõe dupla aceleração para elétrons e íons. Algumas melhorias em relação ao modelo original foram implementadas, como adição de lentes focalizadoras de íons e elétrons que aumentam a eficiência da detecção. Maiores informações sobre o espectrômetro podem ser encontradas na referência [20].

Na Figura 2.7, apresentamos um esquema de espectrômetro de massa utilizado. Um jato gasoso molecular, perpendicular à direção de propagação da radiação síncrotron e ao eixo do espectrômetro, é ejetado na região de extração por uma agulha

hipodérmica, onde interage com o feixe de fótons. Os íons são atraídos na direção do tubo de voo por uma grade de íons (G_i). Os elétrons são atraídos na direção oposta pela primeira grade de elétrons (G_{e1}). Em seguida, são focalizados por uma lente de elétrons (L_e), novamente acelerados por uma segunda grade (G_{e2}) e atinge a placa MCP detentora de elétrons. Esta gera um pulso que é ampliado e discriminando, atingindo a placa TDC, onde o sinal START, que inicia a contagem do tempo de voo dos íons produzidos em coincidência com um elétron.

Os íons, após serem atraídos pela grade de íons, são focalizados por uma lente eletrostática (L_i), sofrem nova aceleração pela grade do voo (G_{TOF}) e entram no tubo de voo, percorrendo uma distância que é livre de campo elétrico. No final do tubo, os íons atingem os detectores MCP e disparam sinais na placa TDC, que encerram a contagem do tempo de voo (sinal STOP).

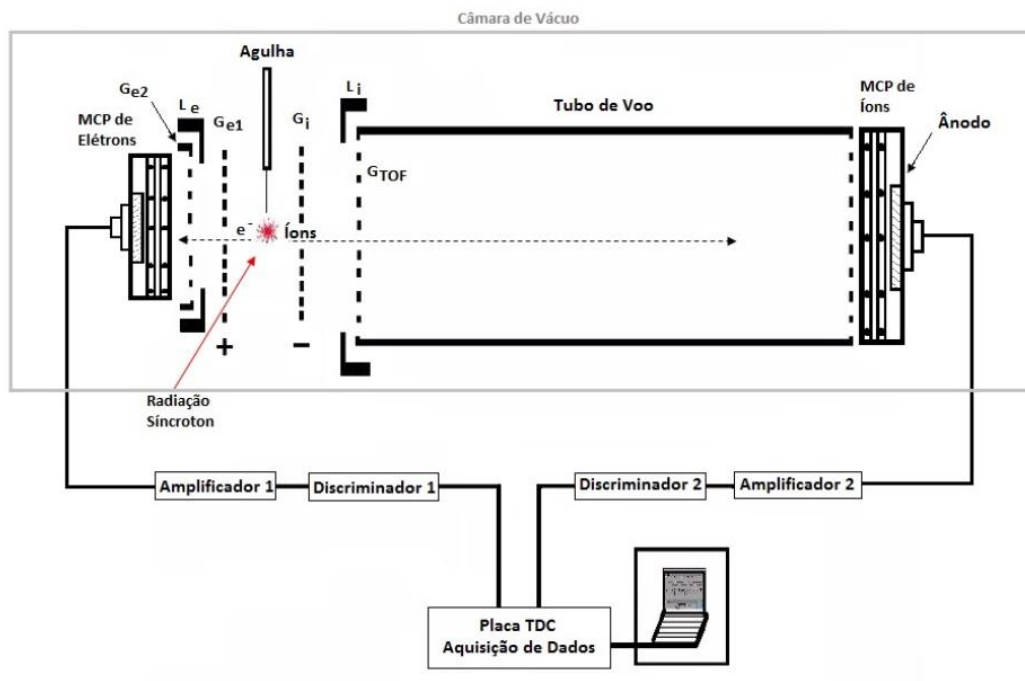


Figura 2.7: Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo. Figura adaptada da referencia [22] .

O tempo de voo dos íons é medido por uma placa multistop, configurada para operar no multi-hit com resolução de 1 ns. A configuração multi-hit do módulo é apenas uma maneira de entrar com o stop de muitos canais de tempo de modo que a chegada de um íon para o primeiro temporizador na cadeia, e permite que seja registrado no próximo canal o tempo do íon seguinte, e assim por diante [23]. Todos os eventos são gravados para os íons que chegam a uma janela de tempo entre o sinal de start, dado pelo elétron, e um limite máximo de tempo. Um, dois, três, ou mais íons podem ser detectados dentro da janela de tempo e a detecção de um íon dá origem a eventos de múltipla coincidência. Depois que este intervalo de tempo é decorrido, os dados registrados na placa TDC são salvos no computador, e a leitura de um novo sinal de START é permitida, iniciando uma nova medida. Neste trabalho coletamos informações de coincidência simples, quando apenas um íon é produzido em coincidência com um elétron (PEPICO). Como bombardeamos amostra com fótons de baixa energia, o evento predominante é a formação de um íon produzido em coincidência com o elétron.

O TOF-MS pode operar no modo eficiência e no modo de resolução. Neste trabalho usamos o seguinte conjunto de potenciais correspondente ao modo eficiência: grade 1 de elétrons (G_{e1}) + 436 eV, lente de elétrons (L_e) -1500 eV, grade 2 de elétrons (G_{e2}) + 1100 eV, detector de elétrons +2900 eV, grade de íons (G_i) -466 eV, lente de íons (L_i) -2050 eV, grade do tubo de voo (G_{TOF})-4500 eV e de detector de íons (V_1) -4850 eV. Os valores dos potenciais são escolhidos de modo que os íons obedecem à condição de focalização espacial proposta por WILEY e MCLAREN. Esta condição de focalização faz com que os íons com a mesma razão massa carga e com a mesma energia cinética, mas que são formados em diferentes posições em relação à grade de extração de íons tenham o mesmo tempo de voo.

Tabela 2.1: Potenciais característicos aplicados para obter a máxima eficiência de coleção de íons.

Eletrodos	Potencias (V)
Detector de Íons	-4850
Grade do Tubo do DRIFT (G4)	- 4500
Lente de Ions (L2)	-2050
Grade de Íons (G3)	-458
Grade 1 de Elétrons (G1)	+458
Lentes de Elétrons (L1)	-1500
Grade 2 de Elétrons (G2)	+1100
Detector de Elétrons	+2700

2.5- As equações de tempo de voo

Os espectros obtidos diretamente do TOF-MS são os espectros de tempo de voo da molécula, que fornece a intensidade dos íons produzidos em função dos respectivos tempo de voo. Para obter os espectros de massa, é necessário relacionar o tempo de voo dos íons com as respectivas razões massa/carga. Essa relação é fornecida pelas equações de tempo de voo. Para obtê-las, devemos resolver um problema clássico do movimento de uma partícula carregada em regiões submetidas a campos elétricos uniformes.

Na figura 2.8, temos um recorte da Figura 2.7 contendo apenas as regiões do espectrômetro de massa percorridas pelos íons. A fragmentação da molécula ocorre em torno do centro da região I. Os íons, formados nessa região, são separados dos elétrons através da aplicação de um campo elétrico E_I , que acelera elétrons e íons para lados opostos. Na região II, os íons são novamente acelerados pelo campo elétrico E_{II} . e, finalmente, chegam na região III, livre de campo elétrico, que compreende a região do tubo de voo.

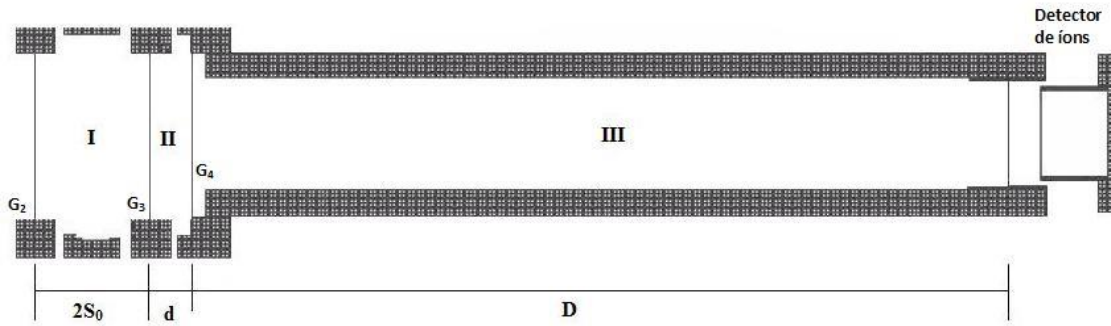


Figura 2.8: Esquema das regiões que os íons percorrem no espectrômetro [24].

O tempo de voo dos íons é diferente do tempo de detecção. O tempo de voo é o tempo que os íons gastam para atravessar as três regiões do espectrômetro. O tempo de detecção é a diferença entre o tempo de voo dos íons e o tempo de voo dos elétrons para chegar no seu detector. Abaixo, segue o cálculo do tempo de voo dos íons.

A força que atua em um fragmento carregado submetido a um campo elétrico E é dada por

$$F=q.E \tag{2.5}$$

onde q é a carga do fragmento. Sendo m a massa do íon, de acordo com a segunda lei de Newton, temos

$$\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{q.E}{m} \tag{2.6}$$

Considerando as três regiões do espectrômetro, o tempo total que os íons gastam para atingir o detector é dado por

$$t = t_I + t_{II} + t_{III} \tag{2.7}$$

onde t_I, t_{II} e t_{III} são, respectivamente, o tempo gasto pelos íons para atravessar metade da região I e as regiões II e III. O tempo t_I é obtido resolvendo a Eq. (2.5):

$$t_I = \frac{-v_{0I} \pm \sqrt{v_{0I}^2 - \frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_I}{m}} \quad (2.8)$$

sendo v_{0I} a velocidade que o íon adquire logo após a sua formação e S_0 a distância percorrida pelo íon pelo nesta região.

O tempo de voo na região II é obtido resolvendo novamente a Eq. (2.5)

$$t_{II} = \frac{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II} d)} - \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_{II}}{m}} \quad (2.9)$$

onde d é a distância percorrida pelo nessa região. Neste caso velocidade inicial do íon ao entrar na região dois, $v_{0II} = \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m} E_I S_0}$, foi obtida considerando a conservação da energia.

Como a região III e livre de campo elétrico, o tempo de voo do íon é dado por

$$t_{III} = \frac{D}{v_{0III}} \quad (2.10)$$

onde D é o comprimento do tubo, e v_{0III} é a velocidade com que o íon chega nessa região, obtida pela conservação da energia, $v_{0III} = \sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II} d)}$. Substituindo v_{0III} na Eq (2.10), encontramos

$$t_{III} = \frac{D}{\sqrt{v_{0I}^2 + \frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II} d)}} \quad (2.11)$$

Substituindo as equações (2.11), (2.9) e (2.8) na equação (2.7), considerando a aproximação de que todos os íons possuem velocidade inicial igual a zero ($v_{0I} = 0$) e que são formados no mesmo local, ou seja, que todos percorrem a mesma distância S_0 na região I, temos:

$$t = \frac{\sqrt{\frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_I}{m}} + \frac{\sqrt{\frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II} d)} - \sqrt{\frac{2q}{m} E_I S_0}}{\frac{qE_{II}}{m}} + \frac{D}{\sqrt{\frac{2q}{m}(E_I S_0 + E_{II} d)}} \quad (2.12)$$

A Eq. (2.12) pode ser reescrita como

$$t = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.13)$$

α é dado por

$$\alpha = \sqrt{\frac{2S_0}{E_I}} + \frac{\sqrt{2(E_I S_0 + E_{II} d)} - \sqrt{E_I S_0}}{E_{II}} + \frac{D}{\sqrt{2(E_I S_0 + E_{II} d)}} \quad (2.14)$$

Por outro lado, o tempo de detecção dos íons é dado por

$$t_{\text{det}} = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} - \beta \quad (2.15)$$

onde β é o tempo de voo dos elétrons, encontrado de maneira semelhante ao tempo de voo dos íons. Ou seja, basta resolver, classicamente, a equação do movimento de uma partícula carregada submetida a campos elétricos uniformes. No caso dos elétrons a primeira região é a de extração e as outras duas regiões são de aceleração. O tempo de voo dos elétrons será dado por:

$$\beta = \frac{\sqrt{\frac{e}{m_e} E_I S_0}}{\frac{e}{m_e} E_I} + \frac{\sqrt{\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_2 d)} - \sqrt{\frac{e}{m_e} E_I S_0}}{\frac{e}{m_e} E_2} + \frac{\sqrt{\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_{II} d_2 + E_{III} d_3)} - \sqrt{\frac{e}{m_e} (E_I S_0 + E_{II} d_2)}}{\frac{e}{m_e} E_{III}} \quad (2.16)$$

De acordo com a equação (2.15), vemos que os íons mais leves, que possuem menor razão massa/carga, chegam ao detector antes dos mais pesados. Além da massa, o tempo de voo depende a posição em que o íon é formado, que consideramos ser a mesma para todos os íons, e de sua velocidade inicial, que consideramos ser zero. Diferentes locais de formação e uma distribuição de velocidades iniciais fazem com que íons que possuem a mesma razão massa/carga tenham pequenas diferenças nos tempos de voo.

2.6 - Os Espectros

Neste trabalho, obtemos diferentes tipos de espectros, a partir dos espectros de tempo de voo fornecidos pelo TOF-MS, usando a técnica PEPICO. Durante a coleta dos íons em coincidência com os elétrons e posterior tratamento de dados, usamos o software Igor Pro.

2.6.1 - Espectro de tempo de voo

Os espectros obtidos diretamente da técnica PEPICO, usando o TOF-MS, são os espectros de tempo de voo dos íons. Os íons que chegam ao detector são contados e seus respectivos tempos de voo são armazenados. O espectro de tempo de voo representa, então, as intensidades dos íons produzidos em função dos seus tempos de voo. A área de cada pico é associada a intensidade de um íon e cada pico presente neste espectro representa um tipo de íon produzido. A partir do espectro TOF são construídos dois outros espectros, que apresentaremos a seguir.

2.6.2 - Espectro de massa

Assim como nos espectros de tempo de voo, nos espectros de massa as intensidades dos íons formados estão associadas as áreas dos picos. A diferença é que neste tipo de espectro na abcissa é são dispostas as razões massa/carga dos íons, ou seja, espectros de massa são obtidos a partir dos espectros de tempo de voo, apenas fazendo uma mudança no eixo das abcissas. Usando a equação (2.13) transformamos tempo de voo em razão massa/carga. As distâncias entre os picos, para o caso de íons simplesmente ionizados, representam a variação de massa entre os fragmentos iônicos, medida em unidade de massa atômica.

Em geral, para baixas energias, o pico de maior razão massa/carga e o primeiro a ser produzido é resultado da detecção da molécula simplesmente ionizada, ou seja, sem sofrer fragmentação. Por este motivo o íon da molécula simplesmente ionizada é

chamado de íon pai ou íon molecular, e o seu respectivo pico pode ser chamado de pico pai. O pico pai, a depender da molécula e da energia utilizada, pode ser acompanhado por alguns picos de menor razão massa/carga que representam fragmentos iônicos da molécula.

2.6.3 - Espectro da produção parcial de íons

O espectro da produção parcial de íons (PIY) é a representação bidimensional da intensidade dos íons produzidos em função da energia dos fótons. O espectro PIY é obtido a partir dos espectros TOF pelo cálculo das áreas sob picos normalizadas pela pressão na câmara experimental e pela corrente do fotodiodo. As áreas dos picos dos espectros TOF são calculadas para diferentes energias. Deste modo, o espectro PIY fornece a intensidade de cada íon produzido em função da energia dos fótons. Neste tipo de espectro visualizamos a contribuição individual dos fragmentos iônicos gerados a abertura dos canais de ionização e fragmentação.

2.6.4 - Espectro da produção relativa de íons

Como a quantidade de cada fragmentos produzido é diferente, geralmente, a escala de cada curva do espectro PIY é arbitrária. Assim, não é possível, nesse espectro, fazer uma comparação direta entre as intensidades dos íons produzidos. Para que essa comparação seja possível, obtemos o espectro da intensidade relativa de íons (RIY). O espectro RIY é obtido somando as intensidades de todos os íons produzidos, ou as curvas PIY, e dividindo a curva PIY de cada fragmento por esta soma. Os espectros RIY permitem uma comparação direta da produção dos íons pois eles fornecem o percentual de produção de cada íon em função da energia dos fótons.

Capítulo 3: Resultados

Como o formaldeído foi a primeira molécula poliatômica orgânica a ser observada no ambiente interestelar, sua origem é um assunto de grande importância para os astrônomos e astroquímicos interessados nos processos de evolução química interestelar e pode auxiliar na compreensão das moléculas de aldeído e cetona mais complexas. Devido a estes fatos, a fotoionização e fotofragmentação do formaldeído tem recebido atenção considerável [25].

Neste capítulo, vamos apresentar nossos resultados experimentais obtidos a partir de medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, como foi apresentado no capítulo anterior. Inicialmente faremos uma discussão sobre a produção do formaldeído a partir do paraformaldeído. Em seguida, apresentamos os resultados obtidos utilizando a técnica PEPICO por meio de um espectrômetro de massa por tempo de voo. Em particular, discutimos os espectros de tempo de voo e de massa, e depois apresentamos os espectros de produção parcial de íons, quando identificamos as energias de abertura dos canais de dissociação da molécula em questão. Por fim, apresentamos os espectros de produção relativa de íons. Quando disponível, comparamos nossos resultados com trabalhos prévios publicados na literatura.

3.1 Produção do Formaldeído

O formaldeído utilizado nesta dissertação foi produzido a partir de paraformaldeído do laboratório Sigma-Aldrich com pureza de 99%. O paraformaldeído é o menor poliometileno, produto de polimerização do formaldeído, cuja fórmula molecular é $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, com um típico grau de polimerização, com $n= 8 -100$ unidades. O paraformaldeído se apresenta como um pó cristalino branco.

Quando o formaldeído é aquecido por volta de uma temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, é formado formaldeído gasoso e água. Para eliminar a água e outras impurezas da mostra de formaldeído, foi usada uma armadilha de gelo seco (dióxido de carbono congelado a $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$) que aprisiona em suas paredes as outras moléculas e deixa o formaldeído gasoso passar para câmara de fotoionização. Na Figura 3.1 é apresentada a montagem experimental feita para a produção do formaldeído a partir do paraformaldeído [26].

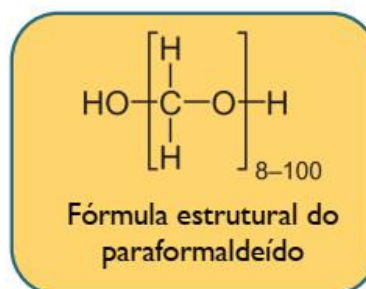


Figura 3.1: Montagem experimental utilizada para produção do formaldeído, com o detalhe da armadilha de gelo seco.

Para verificar a pureza da amostra, foi utilizado um analisador quadrupolo acoplado na câmara experimental. Além disso, durante as medidas procuramos manter, na câmara experimental a pressão entre 1,0 e 2,0 mbar. Em testes realizados durante a preparação das medidas, verificamos que pressões maiores na câmara experimental levaram ao aparecimento de um pico intenso do fragmento com massa/carga 31, que indica a protonação da amostra.

3.2 Espectro do Tempo de Voo e de Massa

Seguindo o procedimento experimental apresentado no Capítulo 2, realizamos as medidas dos espectros de tempo de voo e de massa fazendo uma varredura em energia entre 10,70 eV e 21,50 eV, com passo de energia de 0.02 eV. O tempo de aquisição foi de 50 segundos para cada energia. As configurações experimentais garantem uma resolução em energia de 0,05 eV.

Como primeiros resultados, na figura 3.2 dispomos seis espectros do tempo de voo do formaldeído e na figura 3.3, os correspondentes espectros de massa, obtidos para fótons para as energias de 11,50 eV, 13,00 eV, 14,00 eV, 15,00 eV, 17,00 eV e 20,00 eV. Cada pico corresponde a um íon produzido com uma determinada razão massa/carga que especificamos na figura 3.3, junto com a energia para qual cada espectro foi obtido. Na Tabela 3.1 listamos os possíveis íons e fragmentos neutros resultantes da fotofragmentação do formaldeído e suas respectivas razões massa/carga. Em particular, os possíveis produtos iônicos que poderão ser gerados a partir da fotoionização e fotofragmentação do formaldeído são os seguintes: H_2CO^+ ($m/q = 30$), HCO^+ ($m/q = 29$), CO^+ ($m/q = 28$), H_2O^+ ($m/q = 18$), H_2^+ ($m/q = 2$) e H^+ ($m/q = 1$).

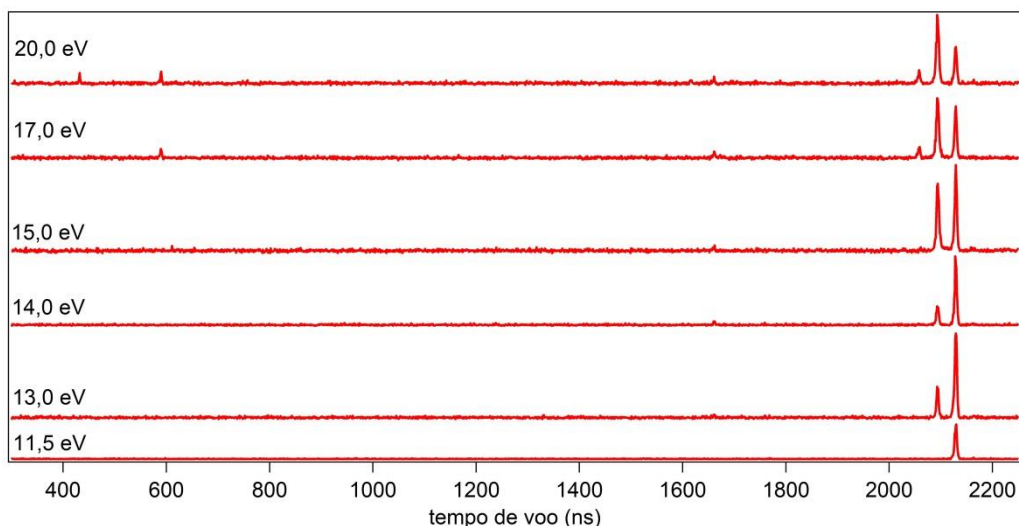


Figura 3.2: Espectro do tempo de voo do formaldeído para as energias de 11,50, 13,00, 14,00, 15,00, 17,00 e 20,00 eV.

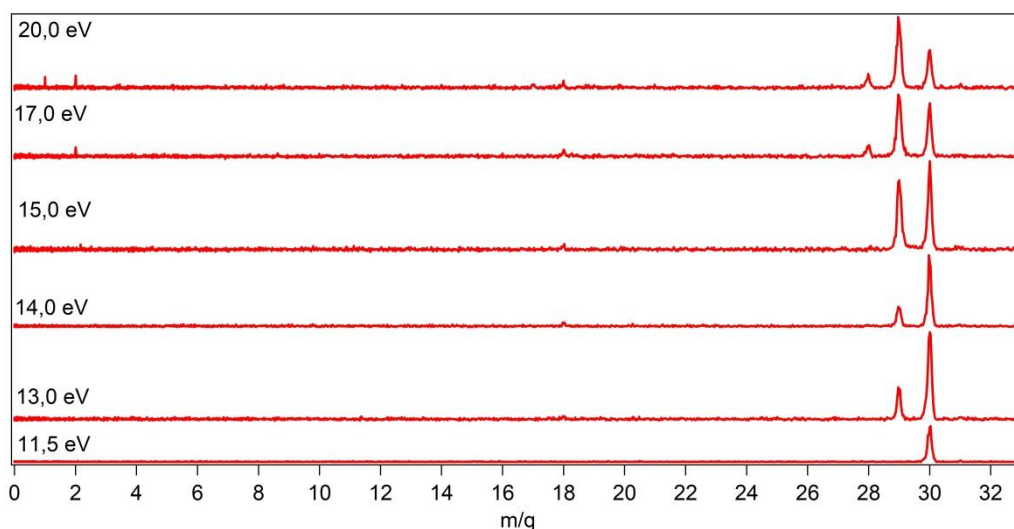


Figura 3.3: Espectro de massa do formaldeído para as energias de 11,50, 13,00, 14,00, 15,00, 17,00 e 20,00 eV.

A partir das figuras 3.2 e 3.3 é possível estimar como ocorre a fragmentação para as diferentes energias. Para fótons com a mais baixa energia, 11,50 eV, só é produzido o formaldeído ionizado (H_2CO^+), que denotamos como íon pai. Ou seja, para esse valor de energia, a molécula é simplesmente ionizada, sem ocorrer à fragmentação molecular, formando o íon de razão massa/carga 30. Para fótons com energia de 13,00 eV, podemos observar o surgimento de dois picos o que significa uma produção do íon com

massa/carga 29 que perdeu um hidrogênio, e um pequeno pico no íon com razão massa/carga 18, H_2O^+ . Os íons de massa/carga 2 e 1, surgem nos espectros de tempo de voo e massa, respectivamente, para fótons com energias de 17,00 eV e 20,00 eV. Considerando que não há evidência experimental da produção do H_2O^+ a partir da fragmentação do formaldeído, e que a molécula de água tem energia de ionização $12,621 \pm 0,002$ eV [27], especulamos que a formação deste íon ocorre devido a uma contaminação da amostra ou da câmara experimental por água. Por essa razão, focalizamos a nossa análise subsequente nos íons referentes aos picos que têm as seguintes razões massa/carga: 30, 29, 28, 2 e 1.

Analisando os diferentes espectros da figura 3.3, observamos que há um aumento relativo da produção dos outros íons, em comparação com o íon pai, com o aumento da energia dos fótons. No caso do íon com razão massa/carga 30, o íon pai, o aumento nem sempre ocorre, também ocorrendo diminuições na altura do pico com o aumento da energia do fóton. Esta comparação, entretanto não é precisa, pois a abundância dos íons produzidos durante a fragmentação é representada pela área de cada pico e não pela sua altura. Uma melhor comparação pode ser feita a partir dos espectros da produção relativa dos íons do formaldeído, por fótons na região de energia descrita anteriormente como faremos na seção a seguir.

Tabela 3.1 Possíveis íons de serem obtidos na foto fragmentação do formaldeído e suas razões massa/carga.

Íon	m/q	Neutro	Peso Atômico
H_2CO^+	30	HCO	29
HCO^+	29	CO	28
CO^+	28	C	12
H_2O^+	18	H_2	2
H_2^+	2	H	1
H^+	1	--	--

3.3 O espectro da produção parcial de Íons.

A seguir, os espectros da produção parcial de íons são apresentados para diferentes intervalos de energia, de acordo com a energia de aparecimento de cada íon. O intuito, com isso, é determinar com precisão a abertura de diferentes caminhos de fragmentação. Em particular, apresentando a produção parcial dos íons com razão massa/carga 30, 29, 28, 2 e 1 nas figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente, em um intervalo de energia em torno do surgimento do respectivo íon.

Na figura 3.4 é apresentada a produção parcial do íon H_2CO^+ , que chamamos de íon pai, no intervalo de 10,70 eV à 12,20 eV. Este íon é o único produzido na região apresentada nesta figura. O aumento da produção aproximadamente linear no início do processo da quantidade de íons que chegam a ser coletados pelo detector indica que na energia de 10,74 eV ocorreu abertura do canal $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^+ + e^-$. Verificaremos na esquerda superior desta figura, no quadro insertado, o espectro de massa para esta energia, ficando evidenciada a produção do pico do íon com massa/carga 30.

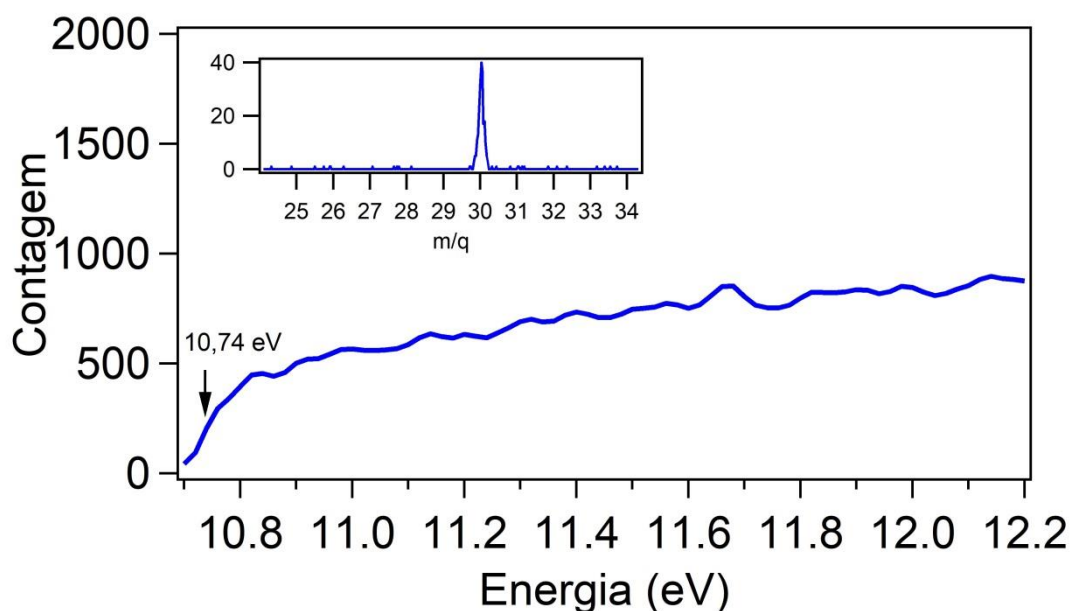


Figura 3.4: Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 30 e espectro de massa para a energia de 10,74 eV.

Na Figura 3.5 é representado o espectro da produção parcial do íon HCO^+ , para a energia de fótons entre 11,50 eV e 12,90 eV. A abertura do canal de fragmentação $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H} + \text{e}^-$ se deu de maneira bem sutil próximo a energia de 12,00 eV, em particular na energia de 11,98 eV. Esse íon possui uma importância significativa, pois, em determinadas faixas de energia do fóton assume alta produção da fragmentação da amostra, como fica evidente nos espectros de massa para as energias 17,00 eV e 20,00 eV na figura 3.3. No quadro na esquerda superior da figura 3.5 é apresentado o espectro de massa para fótons com energia de 11,98 eV, evidenciando o surgimento do pico com razão massa/carga 29 representativo do íon HCO^+ .

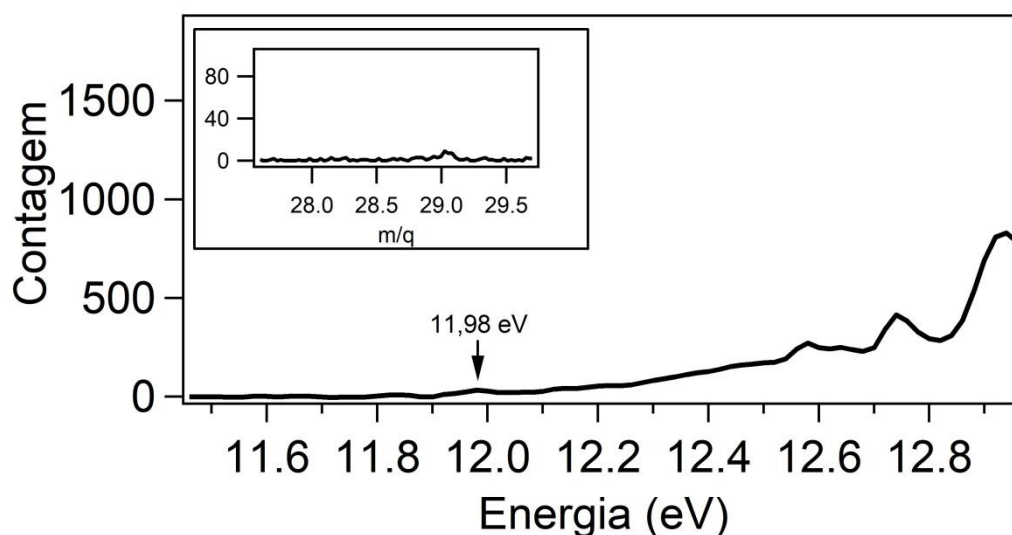


Figura 3.5 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 29 e espectro de massa para a energia de 11,98 eV.

Na Figura 3.6 é apresentado o espectro da produção parcial do íon CO^+ , para a energia de fótons entre 14,75 eV e 16,25 eV. Esta figura corresponde à região do início da produção do íon CO^+ . Aparentemente como evidenciado pela Figura 3.6, no nosso experimento começamos a observar uma tímida produção deste íon a partir de uma energia de 14,80 eV. No entanto, no espectro de massa para esta energia o pico referente ao íon com massa/carga 28 não é observado. Isto continua a ocorrer nos espectros de massa 15,22 eV, indicando que a existência de contagem para este íon no

espectro de produção parcial representa um ruído na medida experimental. Assim, na energia de 15,24 eV ocorreu a abertura do canal de produção do íon de massa/carga 28, representado pela relação $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}_2 + e^-$. Como pode ser verificado no espectro de massa para fótons com energia de 15,24 eV apresentado no quadro a esquerda superior da Figura 3.6, para essa energia é observado o surgimento de um pico para razão massa/carga 28.

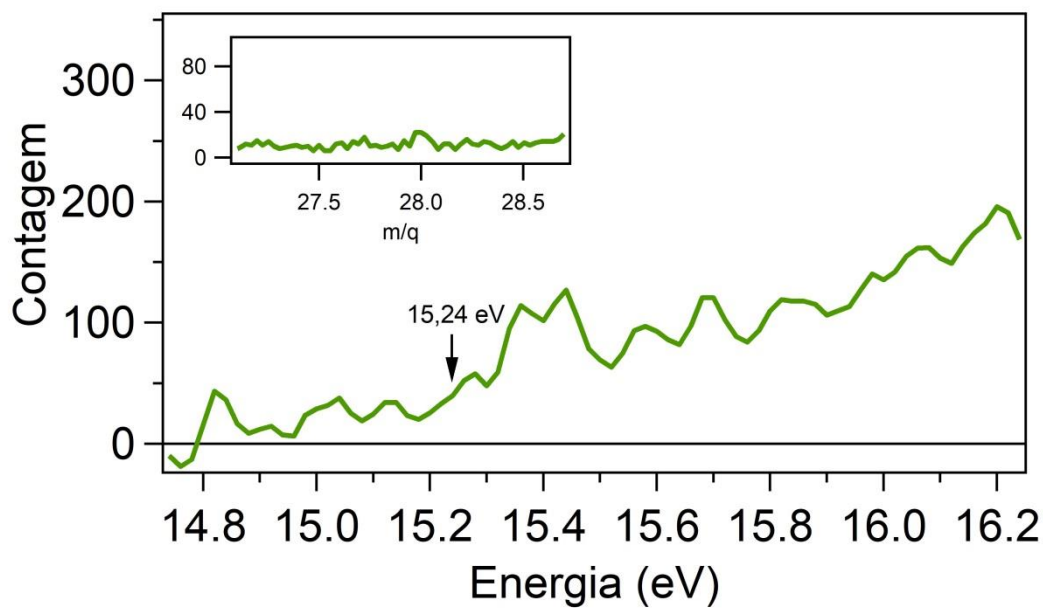


Figura 3.6 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 28 e espectro de massa para a energia de 15,24 eV .

Na Figura 3.7 é representado o espectro de produção parcial do íon H_2^+ , para a faixa de energia de 15,42 eV até 16,92 eV. Observamos nesta figura que a curva de contagem deste íon, que tem razão massa/carga 2, apresenta oscilações, assumindo inclusive valores negativos, para energias de aproximadamente 15,90 eV. Isso indica que para essa energia o que está sendo medido é basicamente ruído. Para a energia de 15,92 eV podemos observar, a partir do espectro de massa que se encontra no canto superior esquerda na Figura 3.7, que o íon com razão massa/carga 2 já está sendo produzido. Desta forma, inferimos que a abertura do canal de produção deste íon, que representa

o seguinte canal de fragmentação, $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{CO} + e^-$, após a fotoionização da molécula do formaldeído, ocorre em 15,92 eV.

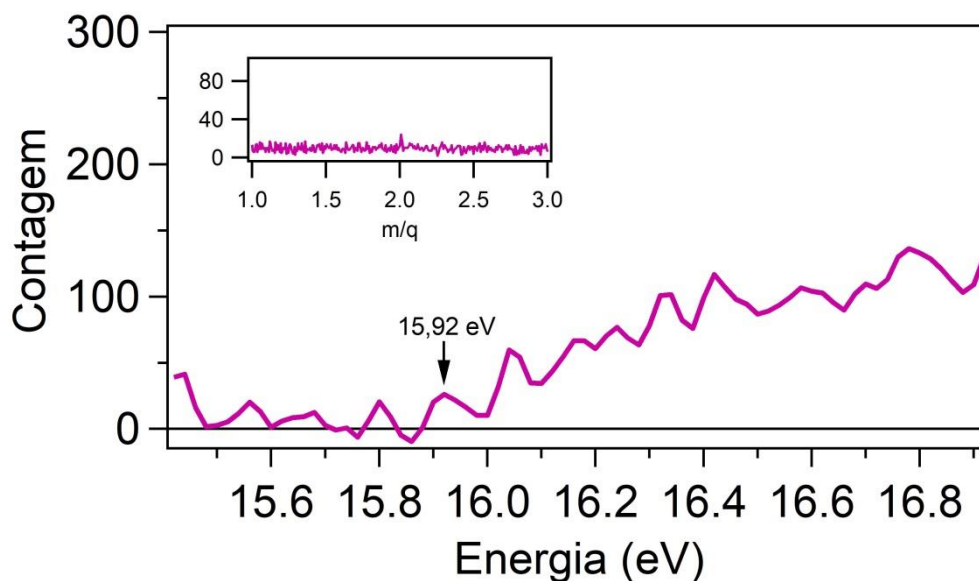


Figura 3.7 Espectro da produção parcial do íon de razão massa/carga 2 e espectro de massa para a energia de 15,92 eV.

Por fim, apresentamos o espectro de produção parcial do íon H^+ (próton), para a região de energia compreendida entre 17,72 eV e 19,22 eV, na Figura 3.8. Podemos observar na curva que obtivemos para este íon remete um alto ruído, o que dificulta determinar a abertura do canal com razoável precisão. Entretanto, observando o espectro de massa para cada uma das energias medidas, podemos observar que o íon com massa/carga 1 surge no espectro de massa para a energia dos fótons de 18,26 eV, conforme pode ser observado no quadro a esquerda superior desta figura. Desta forma, inferimos que a abertura do canal de produção deste íon, a partir do seguinte canal de fragmentação, $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO} + e^-$, após a fotoionização da molécula do formaldeído, ocorre em 18,26 eV.

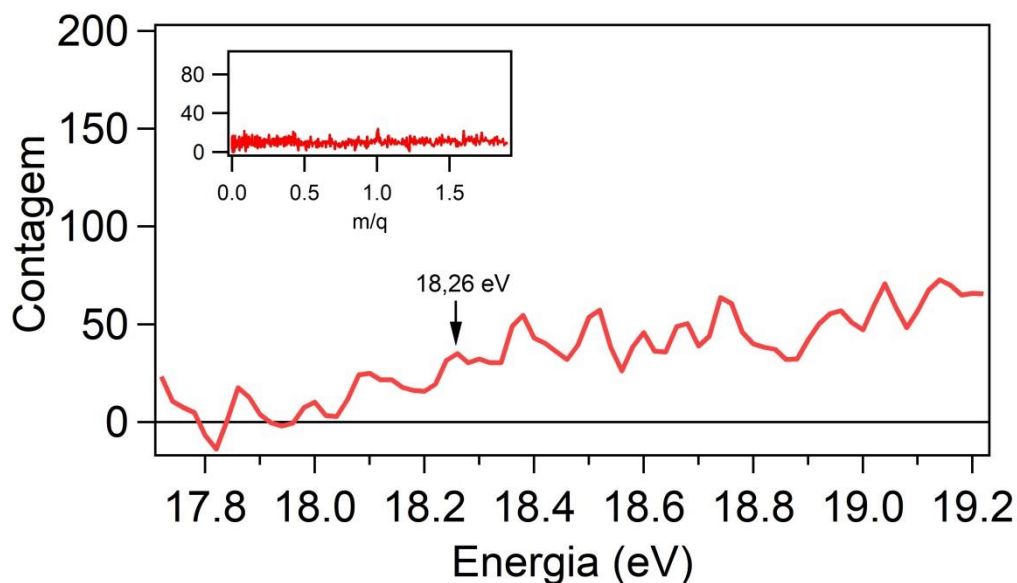


Figura 3.8: Espectro da produção parcial de íon de razão massa/carga 1 e espectro de massa para a energia de 18,26 eV.

Com base nestes resultados, na Tabela 3.2 são apresentados os valores das aberturas dos canais de dissociação da molécula de formaldeído, obtidos no presente trabalho, para os íons de razão massa/carga 30, 29, 28, 2 e 1 e comparamos com resultados publicados previamente na literatura. Em particular, apresentamos, para o potencial de ionização, os resultados experimentais obtidos por Ohno *et al* [28], que utilizou a espectroscopia de ionização Penning, e por Traeger [29], que utilizou a espectroscopia de massa de fotoionização. Por outro lado, para as aberturas dos canais de dissociação, apresentamos os resultados experimentais de Traeger [29], de Guyon *et al* [30], e de Warneck [31], que empregaram a espectroscopia de massa de fotoionização, e de Bombach *et al* [5] e de Zanchet *et al* [7], que empregaram a técnica PEPICO (coincidência de fotoelétron-fotoíon).

Tabela 3.2: Energias dos canais de dissociação da molécula do formaldeído.

m/q	Canal	Energia (eV)	
		Presente trabalho	Diversos
H_2CO^+	$\text{H}_2\text{CO}^+ + e^-$	10,74	10,88 [28] 10,86 [29]
HCO^+	$\text{HCO}^+ + \text{H} + e^-$	11,98	11,97 [29] 11,92 ± 0.01 [30] 14,19 (1981) [5] 14,1 (2020) [7]
CO^+	$\text{CO}^+ + \text{H}_2 + e^-$	15,24	14,10 ± 0,08 [30] 14,82 [5] 14,9 [7]
H_2^+	$\text{H}_2^+ + \text{CO} + e^-$	15,92	15,42 ± 0,06 [31] 15,85 [5] 15,5 [7]
H^+	$\text{H}^+ + \text{HCO} + e^-$	18,26	17,41 ± 0,07 [31] 17,50 [5] 17,3 [7]

Especificamente em relação ao potencial de ionização da molécula de formaldeído, que determinamos na Figura 3.4, nossos resultados diferem cerca de 0,1 eV dos resultados de Ohno *et al* [28] e de Traeger [29], indicando que ele tem uma boa acurácia. Zanchet *et al* [7] também apresentam uma estimativa teórica de 10,85 eV para o potencial de ionização, próximo dos valores apresentados na Tabela 3.2.

Quanto à fragmentação que origina o íon HCO^+ , indicamos na Figura 3.5 como energia de aparecimento o valor de 11,98 eV, que é muito próximo aos valores de Traeger [29] e de Guyon *et al* [30]. Os valores obtidos por Bombach *et al* [5] e Zanchet *et al* [7] diferem em mais de 1 eV do nosso resultado. Zanchet *et al* [7] discutem algumas possibilidades para essa discrepância, mas indicam que sua previsão teórica apresenta uma boa concordância com o presente resultado.

Por outro lado, analisando a Figura 3.6 e a Tabela 3.2, foi possível observar uma diferença entre os valores encontrados na literatura para a energia de aparecimento do íon CO^+ . Em particular, nosso valor é mais próximo dos obtidos por Bombach *et al* [5] e Zanchet *et al* [7], mas diferem mais de um 1 eV do valor medido por Guyon *et al* [30]. Mas como discutido anteriormente, o espectro de massa estava com bastante ruído nesta região, o que pode ter levado a uma dificuldade para determinação da abertura do canal. Lembre-se que destacamos que pelo espectro de produção parcial do íon com razão massa/carga 28, tínhamos uma indicação da abertura deste canal para um valor de energia em torno de 14,80 eV.

Tal dificuldade de observação também foi verificada para os íons de razão massa/carga 2 e 1, o que pode ter levado a alguma imprecisão em nossa determinação das energias de abertura dos canais de dissociação que produzem os íons H_2^+ e H^+ . Mesmo assim, observamos uma boa concordância com as medidas realizadas por Bombach *et al* [5] e Zanchet *et al* [7], principalmente para o íon H_2^+ .

3.4 Espectro de Produção Relativa

Outra forma possível de observar a produção parcial de íons obtidas a partir dos espectros de tempo de voo é o espectro da produção relativa de íons. Com os espectros das produções relativas, visualizamos facilmente a porcentagem de produções de todos os íons para cada energia de fóton incidente. Na Figura 3.9 apresentamos o espectro de produção relativa de todos os íons listados na Tabela 3.1, exceto o do íon com razão massa/carga 18, desde o limiar de ionização até 21,40 eV. Como discutimos anteriormente, o íon com razão massa/carga 18 é, possivelmente, proveniente de uma contaminação da amostra ou do sistema pela molécula da água.

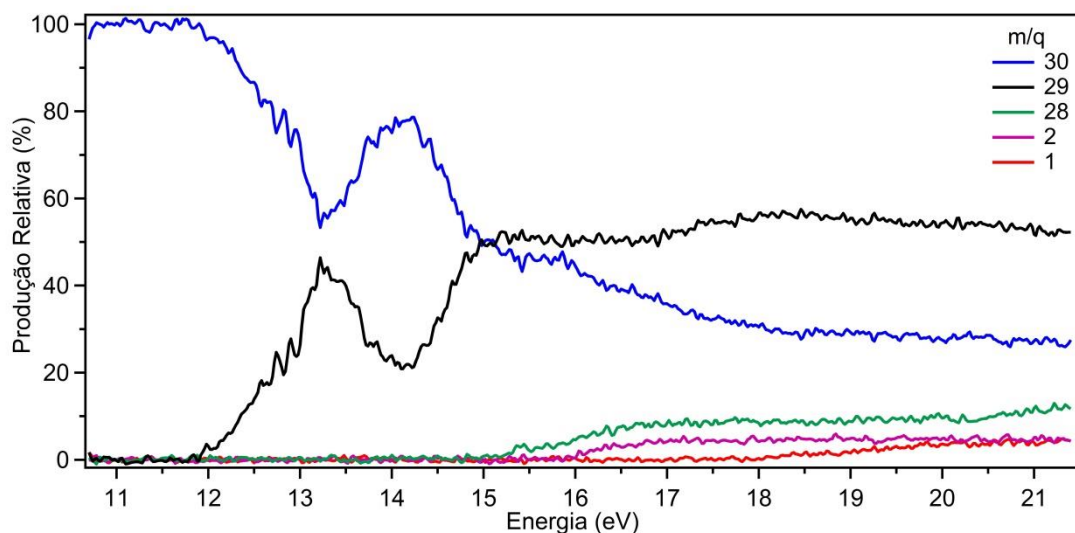


Figura 3.9 Espectro da Intensidade da Relativa do formaldeído, para fótons na região de energia de 10,74 a 21,40 eV.

Neste tipo de espectro é possível observar os canais de fragmentação do formaldeído. Observamos na Figura 3.9 que inicialmente as curvas referentes aos íons de razão massa/carga 29, 28, 2 e 1 permanecem com intensidade nula, até que em determinadas energias, a intensidade relativa começam a crescer, ou seja, o íon começa a ser produzido. Essas energias representam as aberturas dos respectivos canais de dissociação, conforme discutimos na seção anterior.

A curva em azul representa a produção íon pai, H_2CO^+ . Neste caso observamos a ausência de patamar na intensidade zero, pois o espectro é apresentado desde o limiar de fotoionização, ou seja, desde a energia que, quando a amostra é bombardeada por fótons, a molécula de formaldeído começa a ser ionizada. Lembramos que a partir da energia 10,74 eV o íon pai já começa a ser produzido.

A intensidade relativa do íon pai permanece constante em torno de 100% até cerca de 11,95 eV. A partir do início da produção do íon HCO^+ , curva em preto na Figura 3.9, o íon pai apresenta uma queda em sua produção, até quase 50%, em torno de 13,22 eV. Depois desta energia, a produção relativa do íon pai volta a crescer até a energia de 14,24 eV. A partir desta energia, a produção do íon pai sempre diminui, e a produção do

íon HCO^+ cresce, passando a ser o íon com maior intensidade relativa em torno de 15,00 eV, e permanecendo até o final da região da medida (fótons de até 21,40 eV). Isto evidencia a relevância do íon HCO^+ , por ser um dos mais produzidos pela fragmentação do formaldeído devido à sua fotoionização.

É importante destacar o comportamento da produção relativa do íon HCO^+ . Depois que é observado o início da sua produção, existe um aumento significativo de sua produção relativa, chegando a se aproximar da produção do íon pai. Mas depois a sua produção relativa reduz até quase 20% em torno da energia de 14,24 eV. Depois disso sua produção relativa volta a crescer. Esse comportamento foi observado em gráficos de seção de choque de fotoionização obtidos por Guyon *et al* [30] e outros. O início deste novo aumento de produção coincide com a abertura do segundo potencial de ionização adiabático, medido por Niu *et al* [32] como sendo 14,1024 eV. Este potencial de ionização indica que o elétron é ejetado, a partir da absorção do fóton, do segundo orbital de valência mais externo ocupado da molécula de H_2CO .

A produção relativa do íon CO^+ , curva verde da Figura 3.9, começa em torno da energia de 15,24 eV, e, como podemos perceber, a sua produção relativa mantém uma tendência de crescimento até o final da região medida, chegando até cerca de 12% de todos os íons produzidos para a energia de 21,40 eV. Nesta energia, produção relativa do íon H_2^+ , curva roxa da Figura 3.9, também atinge o máximo, que é cerca de 6% da produção relativa total de íons. O íon de razão massa/carga 2 teve o início da sua produção observada para a energia de 15,92 eV. Por outro lado, o início produção relativa do íon H^+ , curva vermelha da figura 3.9, ocorreu quando foi incidido na amostra fótons com energia em torno de 18,26 eV. O máximo de sua produção relativa foi de cerca de 4% em 21,40 eV.

Uma comparação final dos resultados encontrados nesta dissertação com resultados prévios é realizada na Tabela 3.3. Em particular, a produção relativa dos íons devido ao processo de fotoionização da molécula de formaldeído é apresentada para fótons com energia entre 11,00 eV e 21,00 eV, em intervalos de 0,50 eV, juntamente

com os dados obtidos por Cooper *et al* [25] e Tanaka *et al* [33]. Especificamente, Cooper *et al* utilizaram a técnica de espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS: electron energy loss spectroscopy), enquanto Tanaka *et al* [33] utilizaram a mesma técnica do presente trabalho, ou seja, a PEPICO a partir da espectroscopia de massa por tempo de voo.

Tabela 3.3 – Produção relativa dos fragmentos iônicos observados no processo de fotoionização da molécula de formaldeído. Entre parênteses estão os resultados reportados por Tanaka *et al* [33], e entre chaves os resultados reportados por Cooper *et al* [25].

Energia (eV)	H ₂ CO ⁺	HCO ⁺	CO ⁺	H ₂ ⁺	H ⁺
11,0 eV	100.0	--	--	--	--
	(--)	(--)	(-)	(--)	(--)
	{100.0}	{--}	{--}	{--}	{--}
11,5 eV	100.0	---	--	--	--
	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)
	{96.0}	{4.0}	{--}	{--}	{--}
12,0 eV	96.9	3.1	--	--	--
	(95.5)	(4.5)	(-)	(--)	(--)
	{85.2}	{14.8}	{--}	{--}	{--}
12,5 eV	86.1	13.9	--	--	--
	(85.1)	(14.9)	(--)	(--)	(--)
	{69.3}	{30.7}	{--}	{--}	{--}
13,0 eV	73.4	26.6	--	--	--
	(77.5)	(22.5)	(--)	(--)	(--)
	{65.1}	{34.9}	{--}	{--}	{--}
13,5 eV	60.2	39.8	--	--	--
	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)
	{67.6}	{32.4}	{--}	{--}	{--}
14,0 eV	75.8	24.2	--	--	--
	(76.0)	(24.0)	(--)	(--)	(--)
	{62.6}	{37.4}	{--}	{--}	{--}
14,5 eV	67.2	32.8	--	--	--
	(70.0)	(30.0)	(--)	(--)	(--)
	{49.8}	{49.7}	{0.5}	{--}	{--}
15,0 eV	50.1	49.9	--	--	--
	(47.6)	(52.4)	(--)	(--)	(--)
	{42.9}	{55.3}	{1.7}	{0.1}	{--}
15,5 eV	47.4	50.5	2.1	--	--
	(46.5)	(51.6)	(1.9)	(--)	(--)

	{40.7}	{55.2}	{3.5}	{0.6}	{--}
16,0 eV	44.7 (44.7) {38.3}	50.4 (49.6) {54.3}	4.6 (5.0) {5.9}	0.3 (0.7) {1.5}	-- (--) {--}
16,5 eV	39.2 (38.0) {35.2}	50.3 (46.4) {55.2}	7.6 (11.8) {7.5}	2.9 (3.8) {2.1}	-- (--) {--}
17,0 eV	35.9 (--) {31.9}	51.5 (--) {57.0}	8.4 (--) {8.3}	4.2 (--) {2.8}	-- (--) {--}
17,5 eV	32.3 (32.4) {30.0}	55.0 (51.1) {58.2}	8.1 (10.7) {8.2}	4.6 (5.8) {2.9}	-- (--) {0.5}
18,0 eV	30.6 (29.5) {28.5}	56.8 (53.7) {58.8}	8.4 (11.7) {8.4}	4.2 (5.1) {3.1}	-- (--) {1.0}
18,5 eV	29.0 (28.0) {27.5}	56.0 (55.0) {58.4}	8.5 (11.4) {8.8}	4.8 (5.5) {3.3}	1.7 (0.1) {1.4}
19,0 eV	29.2 (--) {26.7}	55.5 (--) {58.1}	8.8 (--) {8.9}	4.9 (--) {3.4}	1.6 (--) {1.8}
19,5 eV	28.3 (--) {27.1}	54.3 (--) {57.6}	9.3 (--) {8.8}	5.0 (--) {3.2}	3.1 (--) {2.3}
20,0 eV	27.5 (26.6) {26.3}	54.4 (51.3) {56.6}	9.6 (12.0) {9.6}	4.9 (5.5) {3.3}	3.6 (0.1) {2.6}
20,5 eV	28.6 (--) {25.5}	53.8 (--) {56.8}	9.8 (--) {9.9}	4.2 (--) {3.3}	3.6 (--) {3.0}
21,0 eV	27.3 (--) {25.0}	51.8 (--) {55.0}	11.9 (--) {11.7}	5.1 (--) {3.3}	3.9 (--) {3.4}

Legenda:

- (T)=TanaKa Tanaka *et al* [33]
- {C}=Cooper Cooper *et al* [25]

$\text{H}_2\text{CO}^+=m/q=30$

$\text{HCO}^+=m/q=29$

$\text{CO}^+=m/q=28$

$\text{H}_2^+=m/q=29$

$\text{H}^+=m/q=1$

Em geral, os nossos resultados concordam bem com os resultados obtidos por Tanaka *et al* [33], por Bombach *et al* [5] e por Guyon *et al* [30], mas apresentam algumas diferenças com relação aos resultados obtidos por Cooper *et al* [25]. Em particular destacamos que os resultados obtidos por Cooper *et al* [25] apresentam a produção relativa do íon pai a partir da energia de 10,00 eV (não apresentado na Tabela 3.3), energia bem inferior ao potencial de ionização do formaldeído verificado por diversos autores. Além disso, Cooper *et al* [25] também observam a produção do íon CH_2^+ a partir de 17,5 eV, e nós não observamos esse íon nos espectros de massa na região de energia que estudamos.

As discrepâncias observadas podem ser atribuídas às diferentes resoluções na energia do fóton entre os dados de Cooper *et al* [25] e os nossos. Por exemplo, em 14,5 eV e em 15,0 eV, não observamos a presença do cátion CO^+ . O potencial de aparecimento de CO^+ relatado por Guyon *et al* [30] (conforme apresentado na Tabela 3.2) é 14,10 eV, mas o rendimento de íons em energias abaixo de 15,0 eV é muito baixo, como afirmado por esses autores, e provavelmente abaixo do limite de detecção de nosso espectrômetro. No entanto, seus resultados também são inconsistentes com aqueles relatados por Cooper *et al* [25], cujos valores da produção relativa são superiores aos valores correspondentes de Guyon *et al* [30]. Novamente, isso provavelmente se deve à baixa resolução dos dados de Cooper *et al* [25].

Salientamos, por fim, que nossos dados, apesar de terem sido obtidos utilizando o mesmo aparato experimental de Tanaka *et al* [33], apresentam um avanço em relação ao deles. Uma vez que fizemos uma varredura em energia, desde o limiar da fotoionização

até o valor de 21,40 eV, com passos de 0,02 eV, enquanto Tanaka *et al* [33] mediram somente o espectro de massa e a produção relativa para algumas energias específicas.

Capítulo 4: Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho estudamos a fragmentação da molécula do formaldeído em fase gasosa e ionizado na região da valência por fótons na faixa de energia de 10 a 21 eV. Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz TGM. Para a realização desse estudo usamos a espectrometria de massa por tempo de voo associada à técnica de coincidência de fotoelétrons e fotoíons.

Os detalhes técnicos da metodologia experimental utilizada neste trabalho, incluindo a apresentação do LNLS, a linha de luz TGM, o espectrômetro de massa por tempo de voo, a técnica espectroscópica utilizada, as equações de tempo de voo e os diferentes espectros obtidos foram apresentados no capítulo 2. Neste capítulo apresentamos também os diferentes processos que podem ocorrer quando uma molécula é excitada ou ionizada por fótons, envolvendo tanto de elétrons dos níveis de caroço quanto os dos níveis de valência. A ionização de moléculas envolvendo elétrons dos orbitais de valência, que é o objeto de estudo deste trabalho, ocorre em menores energias, quando comparada com a ionização envolvendo elétrons do caroço.

Usando a técnica PEPICO e a espectrometria de massa por tempo de voo, obtemos espectros de tempo de voo para diferentes energias. Mais especificamente, fizemos uma varredura em energia de 10,70 eV e 21,50 eV, com passo de energia de 0,02 eV. A partir destes espectros, construímos e apresentamos alguns espectros de massa para determinadas energias escolhidas, 11,50 eV, 13,00 eV, 14,00 eV, 15,00 eV,

17,00 eV e 20,00 eV. Devido ao grande número de espectros de tempo de voo obtidos, apresentamos apenas os espectros TOF para as mesmas energias que escolhemos apresentar os espectros de massa. Apresentamos, também, os espectros da produção parcial de íons dos principais fragmentos do formaldeído (m/q 30, 29, 28, 2 e 1) e em torno das respectivas energias de aparecimento, que foram determinadas. Outra forma de observar a produção parcial de íons é a partir dos espectros da produção relativa de íons, que também foi apresentado para os principais íons produzidos na fotofragmentação do formaldeído e na faixa de energia de 10,70 eV a 21,50 eV.

Com os gráficos PIY, determinamos as energias de abertura dos principais fragmentos produzidos, $m/q = 30, 29, 28, 2$ e 1 , que são, respectivamente, 10,74 eV, 11,98 eV, 15,24 eV, 15,92 eV e 18,26 eV. Destacamos que, no geral, nossos resultados possuem uma boa concordância com outros resultados encontrados na literatura. Em especial, o potencial de ionização do acetaldeído obtido neste trabalho concorda com valores experimentais e teóricos encontrados na literatura, diferindo destes de apenas cerca de 0,1 eV. Com os espectros das produções relativas, visualizamos facilmente a porcentagem de produções dos íons para cada energia. Observamos que os íons mais produzidos, em toda a região de energia estudada, são os com razão massa/carga 30 e 29. Sendo a produção do primeiro predominante até 15,00 eV, quando a produção do segundo passa a ser a mais abundante até o final da região da medida (fótons de até 21,40 eV). Os percentuais máximos de produção dos íons com razão massa carga 28, 2 e 1 são, respectivamente, 12%, 6% e 4%. Apresentamos, para algumas energias, o percentual de produção dos íons produzidos na fotoionização do Formaldeído e comparamos com resultados obtidos por outros autores. Em geral, os nossos resultados concordam bem com os resultados obtidos por outros autores. As discrepâncias observadas podem ser atribuídas às diferentes resoluções na energia do fóton.

Uma perspectiva imediata de continuidade deste trabalho é a obtenção das seções de choque parciais de ionização da molécula do formaldeído. Os padrões de dissociação determinados neste trabalho, mas especificamente os espectros da produção relativa de íons, em conjunto com as medidas das seções de choque absolutas

de ionização da molécula do formaldeído, permitem obter, com boa precisão, o valor absoluto das seções de choque parciais de ionização. Isto é, as seções de choque de cada íon produzido na ionização e/ou fragmentação molecular do formaldeído. Este é um dado importante para a compreensão da fotoestabilidade de moléculas no espaço. Salientamos que Tanaka *et al* [33] já obtiveram a seção de choque de fotoionização do formaldeído em fase gasosa e na mesma região de energia que realizamos o estudo nesse trabalho, de 10 a 21 eV, de forma que nossos dados são complementares aos deles.

Referências

- [1] Bruice, Paula Y, Química Orgânica, 4ª edição, Pearson, 2006.
- [2] T. S. Thaskur, M. T. Kirchenner, D. Blaser, R. Boese, G. R. Desiraju, Nature and strength of C–H···O interactions involving formyl hydrogen atoms: computational and experimental studies of small aldehydes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 14076, DOI: 10.1039/C0CP02236E.
- [3] Tanaka, H .K., Fotoionização de Moléculas de Interesse Biológico na Região do Ultravioleta de Vácuo, Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- [4] Compound Summary: Formaldehyde, Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formaldehyde> .
- [5] R. Bombach, J. Dannacher, J.-P. Stadelmann and J. Vogt, Fragmentation of formaldehyde molecular cations, *int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1981, 40, 275–285.
- [6] LANGHOFF, P. W.; OREAL, A.; RESECIGNO, T. N.; MCKOY, B. V., Photoabsorption in formaldehyde: Intensities and assignments in the discrete and continuous spectral intervals, *Jornal Chemical Physics*, 69, 4689-4705, 1978.
- [7] A. Zanchet, G. A. Garcia, L. Nahon, L. Banares and S. M. Poullain, Signature of a conical intersection in the dissociative photoionization of formaldehyde, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 12886 (2020).

- [8] W. Osikowicz, R. Friedlein, M. P. de Jong, S. L. Sorensen, L. Groenendaal e W. R. Moshhammer e J. Ullrich, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol.48 (ACADEMIC PRESS/ELSEVIER,SAN DIEGO,2002).
- [9] L.H.Coutinho,E.S.Cardoso,R.R.T.Marinho e A.N, Brito, *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (Livraria da Física, São Paulo,2003)*, 1ª edição.
- [10] W.Osikowicz, R.Friedlein,M.Pde Jong,S.L.Sorensen,L.Groenendaal e W.R.Salaneck, *New Journal of Physics* 104 (2005) 7.
- [11] Tanaka, H.K. *Seção de Choque Absoluta de Fotoabsorção e Fotoionização do Formaldeído e do Ácido Fórmico: Uma abordagem Experimental (Tese de Doutorado)- Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.*
- [12] M. S. Arruda *Estudo Teórico-Experimental dos Processos de Ionização e Fragmentação de Moléculas Orgânicas Induzidos por Radiação UVV e Raios-X Moles (Tese doutorado) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador,2014.*
- [13] J. Simons, J. Nichols *Quantum Mechanics in Chemistry Oxford University Press, INC, NY, USA (1997).*
- [14] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron 2017. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br>
- [15] P. J. Duke, *Synchrotron Production Properties (Oxford University Press,2000).*
- [16] M. S. Arruda, *Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região de Valência, Dissertação, Universidade Federal da Bahia, (2009), <http://w.w.w.ppgif.ufba.br/>.*
- [17] R. L. Cavasso Filho, M.G.Homen, P. T. Fonseca e A. N. de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 144-1479 (2005) 01125 .
- [18] P. T. Fonseca, M. M. Faleiro, H. R. Moraes, L. Souza, G. L. P. M. Rodrigues, D. S. Chaves, C. Ambrósio e A. N. de Brito, *J. Phys: Conf. Series* 425 (2013) 122003.

- [19] J. L. Wiza, Nuclear Instruments and Methods 162 (1979) 587.
- [20] F. Burmeister, Coutinho, R. Marinho, M. Homem, M. de Moraes, A. Mocellin, O. Bjorneholm, S. Soresen, A. Lindgrenf e A. N. de Brito, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 180 (2010) 6.
- [21] W. C. Wiley e I. H, McLaren, Rev. Sci. Instr. 26 (1955) 1150.
- [22] M. S. P. Mundim, Espectroscopia da Multicoincidencia Aplicada ao Estudo da Fotofragmentação de Molécula, Tese de Doutorado, Universidade de Brasilia, (2007).
- [23] M. Simon, T. Lebrum, P. Morin, M. Lavollée e J. L. Maréchal, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B62 (1991) 167.
- [24] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [25] COOPER, G; ANDERSON, J. E; BRION, C. E, Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions. Chemical Physics, 209, 61, 1996.
- [26] LIDE, D. R., Handbokof Chemistry and Physics, 84^a Edição, editora CRC press, 2003-2004.
- [27] NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook.
- [28] Ohno, K; Okamura, K; Yamakado, H; Hoshino, S; Takami; Yamauchi, M., Penning Ionization of HCHO,CH₂CH₂,and C₂HCHO by Colilsion with He*(2 3S) Metatable Atoms, J Phys.Chem., 1995, 99, 14247.
- [29] Traeger, J. C., Heat of formation for the cation by photoionization massa spectrometry, Int. J.Mass Spectrom. Ion Processes, 1985, 66, 271.
- [30] GUYON, P. M; CHUPKA, W.A; J.,Phothoionzation mass specetrometric study of formaldehyde H₂CO,HDCO and D₂CO, J.Chem.Phys., 1976, 65, 1419.
- [31] Warneck,P,.Potoionisation on metanol und formaldehyd ,**Z Naturforsch** .A: 1971, 26,2047.
- [32] B. Niu, D. A. Shirley and Y. Bai, High-resolution He I photoelectron spectroscopy of H₂CO and D₂CO using supersonic molecular beams, J. Chem. Phys., 98, 4377–4390 (1993).

[33] H. K. Tanaka, F. V. Prudente, A. Medina, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, L. E. Machado, and M. M. Fujimoto. Photoabsorption and photoionization cross section formaldehyde in the vacuum-ultraviolet energy range, *J. Chem. Phys.* 146, 094310 (2017).