

# UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

## ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E FRAGMENTAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS INDUZIDOS POR RADIAÇÃO UVV E RAIOS-X MOLES

Manuela Souza Arruda

### UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

## INSTITUTO DE FÍSICA

### PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

# ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E FRAGMENTAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS INDUZIDOS POR RADIAÇÃO UVV E RAIOS-X MOLES

Manuela Souza Arruda

**Orientador:** Frederico Vasconcellos Prudente

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Física.

Salvador - 2014

Aos meus amados pais Ana Júlia e Antonio

## Agradecimentos

Expressar a minha felicidade e o meu sincero agradecimento a todos que se envolveram com o meu trabalho ou que, de alguma forma, estiveram presente é um desafio tão grande quanto escrever essa tese. Cada um, ao seu modo, contribuiu para que, hoje, eu esteja aqui escrevendo estes agradecimentos.

Começo pelo meu dileto professor e orientador, a quem dedico o meu agradecimento mais do que especial. O meu muito obrigada a Fred não é apenas pela excelente orientação, mas pela confiança, pelo incentivo, pelo carinho, pela amizade, por estar sempre disposto a ajudar não só em assuntos acadêmicos e, sobretudo, pelo exemplo de profissional ético, competente e gentil. Ao longo desses oito anos, desde a iniciação científica, foram vários ensinamentos sobre Física, paciência, humildade, solidariedade e sobre como enfrentar novos desafios. Espero que este trabalho esteja a altura da sua confiança em mim e que você possa se orgulhar dele, apesar dos erros, que são minha responsabilidade, mesmo o trabalho sendo nosso.

O meu agradecimento a todos os colegas e amigos, professores e estudantes do nosso grupo de pesquisa. Aos que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho, para a minha formação, e aos que simplesmente estavam por perto, compartilhando minhas alegrias e angústias. O meu sincero agradecimento a Angelo, que foi o meu primeiro orientador de iniciação científica, a Ricardo, que foi meu coorientador no mestrado, a Marcílio e Ana Carla, que sempre estiverem dispostos a ajudar e ajudaram bastante, a Aline, Luiz e Aninha, pelo carinho, pela ajuda e pela amizade, e aos meus queridos parceiros "baratinos": os Titis, Tanaka, Nilsinho, Wanisson e Mariva. Obrigada a todos do grupo, eu não poderia ter encontrado grupo melhor!

Aos queridos amigos do Instituo de Física da UFBA: Celinha e Belinha, minhas amigas queridas, separadas pela distância, mas unidas pelo carinho; a minha "marida" Jel, Kssinho e Leo, por estar presente na minha vida dentro e fora do IF; a Andréia e Roberta, que foram tão presentes durante a graduação; e aos amigos e colegas da pós-graduação - João, Wallas, Rafael, Lafayette, Caio, Eric e todos que tornam os dias no IF agradáveis. Aos colegas, aos técnicos e aos professores do Instituto de Física, que são queridos pela convivência, pelas conversas, risadas e ajuda, em especial, a Mário, Dalzinha, Gleidson, Marli, Seu Nelson, Conceição e Geraldinho.

Ao Colegiado de Pós-graduação em Física, em especial, a Marli e a Angelo, pela dedicação. Ao LNLS, pelos tempos de luz, e à equipe do LNLS por toda a ajuda técnica. As agências de fomento CAPES, CNPQ, FAPESB, pelo apoio financeiro.

Aos colegas, estudantes e amigos do CETEC e do CFP que tornam ou tornaram mais alegres os meus dias longe de minha família e de Salvador. Um agradecimento especial a João, Leo, Clélio, Kilder, Rogelma, Lilian, Érico, Marília, Karina, Pablo, Juliano, Lu, Arlete, Marcílio e aos boníssimos ex-companheiros de casa: Drizinha, minha amiga de todas as horas, Dioguito e Cíntia. Saudade imensa de conviver com vocês!

Às minhas amigas que não estão mais tão presentes, mas que estiveram em épocas muito especiais: Ke', Mari, Pota, Lu, Isa, Mila e toda a galerinha boa do Sacrá, a Lili e a Clarinha que foi minha irmã durante muito tempo.

Aos meus tios, maternos e paternos, que, com o carinho que têm por mim e por meus pais, sempre me trazem boas lembranças, e aos meus primos queridos, quase sempre distantes, mas pelos quais eu tenho um carinho muito especial.

Aos meus irmãos, Adelson, Murilo, Verônica, Ricardo e Lise, agradeço o amor, a amizade, a cumplicidade, o carinho, o companheirismo e o respeito que temos pelas nossas diferenças, que só faz com que o amor e amizade aumentem.

Aos meus sobrinhos Antonia, Ana Júlia, Arthur, Marquinhos e Lissa, e aos meus sobrinhos do coração, Júlia e Cauê, simplesmente por trazer uma alegria sem tamanho quando estão perto.

A Netinho, que vive minhas alegrias e tristezas como se fossem suas, só tenho a agradecer por ser especial, pelo carinho que tem por mim, pela paciência, pelo cuidado e pelos momentos de alegria.

A minha mãe e a meu pai, tão amados, os responsáveis por eu estar concluindo o doutorado. Infelizmente, não estão mais aqui, para, hoje, acharem que sou a pessoa mais brilhante do mundo. Para eles, o meu mais sincero amor, o meu mais sincero agradecimento e a minha mais sincera saudade, que insiste em doer... Uma saudade imensa do abraço, do orgulho exagerado, do carinho, e a certeza de que estão celebrando comigo essa felicidade.



#### Resumo

Nesta tese, nós desenvolvemos um estudo teórico e experimental da fotoionização e da fotofragmentação do ácido fórmico duplamente deuterado (DCOOD), do ácido acético (HCOOCH<sub>3</sub>), do acetaldeído (CH<sub>3</sub>COH) e da formamida (HCONH<sub>2</sub>). As moléculas foram excitadas na valência, por fótons com energias entre 10,80 eV e 20,00 eV e no caroço, na borda K do oxigênio, por fótons com energias entre 530 eV e 550 eV.

A parte experimental foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), com um espectrômetro de massa por tempo de voo aplicado à espectroscopia de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons. As medidas da valência foram obtidas com o espectrômetro de massa acoplado à linha de luz D05A:TGM, que possui um monocromador de grades toroidais e um filtro gasoso de neônio e criptônio para impedir a contaminação da câmara experimental por harmônicos de ordens superiores na faixa de energia estudada. Para as medidas na borda do oxigênio, o mesmo espectrômetro foi acoplado à linha de luz D08A:SGM, que possui um monocromador de grades esféricas.

Com as medidas da valência é possível identificar a razão massa carga dos íons formados e determinar o limiar de energia para sua produção. Não é possível, entretanto, inferir qual o caminho de fragmentação aberto, uma vez que nem sempre somos capazes de identificar quais átomos compõem os íons. Deste modo, utilizamos resultados teóricos, obtidos de cálculos de estrutura eletrônica, para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais. Empregamos a Teoria do Funcional da Densidade para determinar a geometria de equilíbrio, a energia eletrônica e a energia do ponto zero do estado fundamental das moléculas, dos possíveis íons que são detectados e dos respectivos fragmentos neutros associados a estes íons, mas que no experimento não são detectados. Com estes resultados somos capazes de determinar a energia teórica de abertura de possíveis caminhos de fragmentação e comparar com os resultados experimentais. Além da Teoria do Funcional da Densidade, no estudo de estados excitados utilizamos também a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Com as medidas do caroço é possível investigar a dinâmica de fragmentação molecular e sugerir o caminho de fragmentação, quando são medidos dois íons em coincidência com um elétron.

Na região da valência, fazemos um estudo comparativo da fotofragmentação e da fotoionização entre o HCOOH,  $CH_3COH$  e HCONH<sub>2</sub>, que são moléculas isoeletrônicas, que em comum possuem o radical (HCO-). Realizamos também um estudo comparativo entre o acetaldeído e o ácido acético, que possuem em comum o radical (CH<sub>3</sub>CO-). Comparamos a geometria do radical em comum nas moléculas neutras e ionizadas, ambas no estado fundamental, e analisamos os principais caminhos de fragmentação. Finalizamos com uma comparação simulando o efeito da fragmentação dessas moléculas se elas fossem atingidas simultaneamente por fótons com diferentes energias, como aconteceria se essas amostras fossem expostas à radiação solar. Ainda na região da valência, fazemos um estudo sobre a possível formação de dímeros do DCOOD e do HCOOCH<sub>3</sub>. Nesse estudo, comparamos espectros de massa obtidos para diferentes pressões e temperaturas e obtemos a energias de aparecimento teórica e experimental de íons que possuem a razão massa carga maior do que a molécula neutra. Também é feito um estudo da formação de dímeros do DCOOD no caroço, na borda K do oxigênio, juntamente com o estudo da sua dinâmica de fragmentação. Seguindo a mesma linha da valência obtemos espectros de massa de simples e dupla coincidência para diferentes pressões na câmara experimental.

#### Abstract

In this thesis, we developed a theoretical and experimental study of the photoionization and the photofragmentation of the doubly deuterated formic acid (DCOOD), the acetic acid (HCOOCH<sub>3</sub>), the acetaldehyde (CH<sub>3</sub>COH) and the formamide (HCONH<sub>2</sub>). The molecules were valence excited by photons with energies between 10.80 eV and 18.78 eV, and core excited at the K edge of the oxygen by photons with energies between 530 eV and 550 eV.

The experimental part was held at the National Synchrotron Laboratory (LNLS), with a time of flight mass spectrometer applied to the photoelectron-photoion coincidence spectroscopy. The valence measurements were obtained with the mass spectrometer coupled to the D05A:TGM beamline, which has a toroidal grids monochromator and Neon and Krypton gas filters to prevent contamination of the experimental chamber by higher orders harmonics in the studied energy range. For measurements at the oxygen edge, the same spectrometer was coupled to the D08A:SGM beamline, which has a spherical grids monochromator.

The valence measurements allowed us to identify the mass to charge ratio of the formed ions and determine the threshold energy for its production. However, it is not possible to infer which fragmentation path was open, since we are not always able to identify which atoms compose the ions. Thus, we use the theoretical results obtained from electronic structure calculations to support the interpretation of the experimental results. We apply the Density Functional Theory to determine the equilibrium geometry, the electronic energy and the zero point energy of the ground state of the molecules, of the possible ions that are detected and the neutral fragments associated with these ions, but not detected at the experiment. With these results we are able to ascertain the theoretical energy of the possible fragmentation opening channels and compare with the experimental results. In addition to the Density Functional Theory, the study of the excited states also uses the Time Dependent Density Functional Theory. With the core measurements it is possible to investigate the dynamics of molecular fragmentation and suggests the fragmentation path when two ions are measured in coincidence with an electron.

In the valence region we performed a comparative study of the photofragmentation and the photoionization between HCOOH,  $CH_3COH$  and  $HCONH_2$ , which are isoelectronical molecules with the radical (HCO) in common. We also did a comparative study between acetaldehyde and acetic acid, which have the radical ( $CH_3CO$ -) in common. We compare the geometry of the common radical in neutral and ionized molecules, both in the ground state, and analyze the main fragmentation channels. We conclude with a comparison simulating the effect of the fragmentation of these molecules if they were reached by photons with different energies simultaneously, as would happen if the samples were exposed to solar radiation. Still in the valence region, we perform a study of the possible dimer formation for the DCOOD and the HCOOCH<sub>3</sub>. In this study, comparing the mass spectra obtained for different pressures and temperatures we obtained the theoretical and experimental threshold energy of ions having mass to charge ratio greater than the neutral molecule. It was also studied the formation of DCOOD dimers at the oxygen K edge core energy region, together with the study of its fragmentation dynamics. Following the same line used for the valence, we obtained the mass spectra of single and double coincidence for different pressures in the experimental chamber.

# Conteúdo

Li	sta d	e Tabe	elas	iii
Lista de Figuras		vii		
1	$\operatorname{Intr}$	odução	ο	1
<b>2</b>	Inte	eração	da Radiação com a Matéria	7
	2.1	Os Co	eficientes de Einstein	8
	2.2	Probal	bilidade de Transições	10
	2.3	A Apr	oximação de Born-Oppenheimer	16
	2.4	Fotoab	osorção e Mecanismos de Relaxação Molecular	19
	2.5	Dinâm	ica de Dissociação de Íons Duplamente Carregados	23
		2.5.1	Dissociação em dois corpos	26
		2.5.2	Dissociação em três corpos	27
			Separação atrasada de cargas	27
			Decaimento secundário	33
			Dissociação simultânea rápida	36
		2.5.3	Dissociação em quatro corpos	37
			Separação atrasada de cargas	37
			Decaimento secundário	37
			Decaimento secundário após separação atrasada de cargas	38
			Decaimento secundário em competição	38
			Dissociação simultânea	39
3	Met	odolog	gia Experimental	41
	3.1	LNLS		42
	3.2	Linhas	de Luz	45
		3.2.1	D05A:TGM	46
		3.2.2	D08A:SGM	48
	3.3	Estaçã	o Experimental	49
		3.3.1	Sistema de aquisição de dados	49
		3.3.2	Sistemas de entrada de amostras	50
		3.3.3	TOF - MS associado às técnicas PEPICO e PEPIPICO	52
	3.4	Espect	Tros PEPICO	54
	3.5	Espect	Tros PEPIPICO	56
	3.6	Correç	ão dos Espectros de Coincidência	59

	3.6.1Correção devido às coincidências especiais	60 61
4	Fotofragmentação e Fotoionização do DCOOD na Região da Valência: A Formação de Dímeros4.1Ácido Fórmico Duplamente Deuterado4.2Formação de Dímeros de Ácido Fórmico Deuterado	<b>65</b> 67 74
5	Fotofragmentação e Fotoionização do CH <sub>3</sub> COH e NH <sub>2</sub> COH na Região da Valência: Uma Comparação Entre Moléculas Isoeletrônicas         5.1       Acetaldeído	<b>85</b> 86 95 103
6	Fotofragmentação e Fotoionização do CH <sub>3</sub> COOH na Região da Valência         A formação de Dímeros e a Comparação com o CH <sub>3</sub> COH         6.1 Ácido Acético       6.2 Comparação Entre o Ácido Acético e Acetaldeído         6.3 Formação de Dímeros de Ácido Acético	: <b>111</b> 111 121 126
7	Fotofragmentação e Fotoionização do DCOOD na Borda 1s do OxigênioA Formação de Dímeros7.17.1Produção Total de Íons7.2Espectros PEPICO - Borda do Oxigênio 1s7.3Espectros PEPIPICO - Borda do Oxigênio 1s7.4Caminhos de Fragmentação	<b>135</b> 136 139 145 152
8	Conclusões	159
$\mathbf{A}$	Tabelas	165

ii

# Lista de Tabelas

4.1	Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do DCOOD e do HCOOH	69
4.2	Energias de formação do jon $D_2O^+$ .	71
4.3	Percentuais de produção dos principais caminhos de ionização e fragmentação do DCOOD na região 11,20-18,58 eV e do HCOOH na região 11,12-19,57 eV.	73
4.4	Geometria de equilíbrio do $(DCOOD)_2$ e do íon $(DCOOD) \cdot D^+$ , ambos no estado fundamental.	76
4.5	Energias de abertura de canais de ionização e fragmentação do DCOOD e do c-FAD	82
5.1	Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do acetaldeído no es- tado fundamental.	87
5.2	Energias experimentais de aparecimento dos íons menos abundantes resultan- tes da fotofragmentação do acetaldeído	91
5.3	Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do acetaldeído para os íons mais abundantes	91
5.4	Energias de ionização vertical do acetaldeído nos estados fundamental e exci- tados	02
5.5	Principais caminhos de ionização e fragmentação do acetaldeído induzidos por fótons com energias entre 10.20 - 16.84 eV respectivamente	95
5.6	Geometria de equilíbrio da molécula da formamida neutra e ionizada no estado fundamental	96
5.7	Energias dos principais caminhos de ionização e fragmentação da formamida.	100
5.8	Energias de ionização vertical da formamida nos estados fundamental e exci-	101
5.9	Principais caminhos de ionização e fragmentação da formamida 10,18 - 20,00 eV	101
5.10	Geometria de equilíbrio das moléculas neutra e ionizadas no estado funda- mental: Ácido Fórmico, Formamida, Acetaldeído	100
5.11	Energias teórica de ionização vertical do ácido fórmico, formamida e acetaldeído.	101
5.12	Comparação entre as energias dos canais de ionização e fragmentação do ácido	-
	fórmico, formamida, acetaldeído	106
5.13	Percentual de produção dos principais caminhos de ionização e fragmentação do ácido fórmico, formamida e acetaldeído induzidos por fótons com energias	100
	entre 11,34 e 16,84 eV	109

6.1	Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do ácido acético no estado fundamental	113
6.2	Energias de aparecimento dos íons menos abundantes resultantes da fotofrag-	110
	mentação do ácido acético.	115
6.3	Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do ácido acético	117
<i>C</i> 1	para os ions mais abundantes.	117
0.4	excitados	119
6.5	Percentual de produção dos principais caminhos de fotofragmentação do ácido	
6.6	acético Comparação entre as geometrias de equilíbrio das molécula neutra e ionizada do acetaldeído e ácido acético no estado fundamental	120 122
6.7	Comparação entre as energias dos canais de ionização e fragmentação do ace- taldeído e do ácido acético	124
6.8	Percentual dos principais caminhos de fotofragmentação do acetaldeído e do ácido acético	121
6.9	Energias teóricas de ionização vertical do acetaldeído e ácido acético nos es- tados fundamental e excitados	121
6.10	Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do ácido acético no estado fundamental	120
6.11	Energias de abertura de canais de ionização e fragmentação do $CH_3COOH$ e de $(CH, COOH)$	120
	$u (C H_3 C O O H_2 \dots \dots$	102
7.1	Energias e assinaturas do espectro da produção total de íons do DCOOD na borda K do oxigênio	138
7.2	Rendimento relativo dos pares de íons e inclinações experimentais das figuras de coincidência do DCOOD, para diferentes energias e para a pressão $1,2 \times 10^{-6}$	100
- 0	mbar	148
7.3	Rendimento relativo dos pares de íons e inclinações experimentais das figuras de coincidência do DCOOD, para diferentes energias e para a pressão $1,1 \times 10^{-5}$	
	mbar	149
A.1	Energias eletrônicas do estado fundamental e energias do ponto zero dos íons	
	resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH <sub>3</sub> , HCOCH <sub>3</sub> e HCONH <sub>2</sub> observados neste trabalho	167
A.2	Z-matriz dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, $HCOOCH_3$ , $HCOCH_3$	I <sub>3</sub>
1.0	$e \operatorname{HCONH}_2$	168
A.3	Z-matriz dos ions resultantes da fragmentação do DCOOD, $HCOOCH_3$ , $HCOCF$ e $HCONH_2$	l <sub>3</sub> 169
A.4	Modos normais de vibração dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, $HCOOCH_3$ , $HCOCH_3$ e $HCONH_2$ .	170
A.5	Energias eletrônicas do estado fundamental e energias do ponto zero dos possí-	
	veis fragmentos neutros resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH <sub>3</sub> , HCOCH <sub>2</sub> e HCONH <sub>2</sub> .	171
A.6	Z-matriz dos possíveis fragmentos neutros resultantes da fragmentação do	- , 1
	DCOOD, $HCOOCH_3$ , $HCOCH_3$ e $HCONH_2$	172

A.7	Z-matriz dos possíveis fragmentos neutros resultantes da fragmentação do	
	DCOOD, $HCOOCH_3$ , $HCOCH_3$ e $HCONH_2$	173
A.8	Modos normais de vibração dos possíveis fragmentos neutros resultantes da	
	fragmentação do DCOOD, HCOOCH <sub>3</sub> , HCOCH <sub>3</sub> e HCONH <sub>2</sub>	174

# Lista de Figuras

2.1	Orbitais moleculares ocupados da formamida neutra	20
2.2	Esquema dos níveis moleculares	21
2.3	Esquema das excitações eletrônicas e dos processos de decaimento	22
2.4	Simulação computacional Monte Carlo das formas dos espectros PEPIPICO.	25
2.5	Definição dos ângulos e momentos cinéticos para o mecanismo de separação	
	atrasada de cargas.	30
2.6	Orientação do plano de dissociação do mecanismo de separação atrasada de	
	cargas	30
2.7	Paralelogramo obtido depois do processo de separação atrasada de cargas,	
	para diferentes valores de gama	32
2.8	Definição dos ângulos e momentos cinéticos para o mecanismo de decaimento	
	secundário.	34
2.9	Orientação do plano de dissociação para o mecanismo de decaimento secundário.	35
3.1	Esquema dos aceleradores e linhas de luz do LNLS.	44
3.2	Foto do hall experimental do LNLS.	45
3.3	Linha de Luz D05A:TGM.	47
3.4	Linha de Luz D08A:SGM.	48
3.5	Sistema de entrada de amostras gasosa	51
3.6	Sistema de entrada de amostras gasosa: forninho	51
3.7	Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo	53
3.8	Espectro de tempo de voo do DCOOD, 530,0 eV.	54
3.9	Espectro de massa do DCOOD, 530,0 eV	55
3.10	Espectro PIY na região da valência do íon com $m/q = 30$ , obtido a partir da	
	fragmentação do DCOOD.	56
3.11	Espectros de dupla coincidências do DCOOD, 530,0 eV, com destaque para	
	algumas figuras de coincidência.	57
3.12	Figuras de dupla coincidências do DCOOD, 530,0 eV	58
3.13	Ajuste do espectro PEPICO à projeção PEPIPICO dos íons DCO <sup>+</sup> , DCO <sup>+</sup>	
	produzidos em coincidência.	60
3.14	Espectro PEPICO do íon $DCO^+$ com e sem correção especial e espectro de	
	coincidências $DCO^+$ , $DCO^+$ abortadas	61
4.1	Estrutura molecular do isômero trans do ácido fórmico deuterado	68
4.2	Espectros de massa do DCOOD obtidos para diferentes energias.	68
4.3	Espectros da produção parcial dos íons do DCOOD na região da valência.	70
-	I I J I	

4.4	Espectro da produção relativa dos íons do DCOOD, fótons com energia entre 11,20 eV e 18,58 eV.	72
4.5	Estruturas moleculares do dímero do DCOOD e do íon $(DCOOD) \cdot D^+$	75
4.6	Espectros de massa do DCOOD na região da valência, para diferentes pressões	78
4.7	Área relativa do $(DCOOD) \cdot D^+$ em função da pressão.	79
4.8	Área relativa do COOD <sup>+</sup> em função da pressão.	80
4.9	Espectro de massa do DCOOD, para a energia 12,50 eV, pressão em torno de $4,8 \times 10^{-6}$ mbar e diferentes temperaturas.	81
5.1	Estrutura molecular do acetaldeído	86
5.2	Espectros de massa do acetaldeído na região da valência obtidos para diferen- tes energias	88
5.3	Espectro da produção parcial $HCOCH_3$ , fótons com energia entre 10,10 eV e 12,22 eV	89
5.4	Espectro da produção relativa de íons do HCOCH <sub>3</sub> na região da valência.	90
5.5	Estrutura molecular da formamida	96
5.6	Espectros de massa da formamida na região da valência para diferentes energias.	97
5.7	Espectro da produção parcial de íons da $HCONH_2$ , na região de energia entre 10,00 eV e 20,00 eV.	99
5.8	Espectro da produção relativa de íons da formamida, fótons com energia entre	
	10,18  eV e 20,00  eV.	102
5.9	Moléculas isoeletrônicas: acido fórmico, formamida, acetaldeído	104
5.10	Orbitais moleculares ocupados de mais alta energia das moléculas neutras e iônicas do $HCOOH$ , $HCONH_2$ e $HCOCH_3$	107
6.1	Estruturas moleculares dos isômeros TRANS e CIS do ácido acético.	112
6.2	Espectros de massa do ácido acético na região da valência obtidos para dife-	
	rentes energias.	114
6.3	Espectro da produção parcial de íons do ácido acético, fótons com energia entre 10,20 eV e 10,90 eV.	114
6.4	Espectro da produção relativa do $CH_3COOH$ , fótons com entre 11,12 eV e	
	21,50 eV	116
6.5	Estruturas moleculares do acetaldeído e do ácido acético	121
6.6	Orbitais moleculares ocupados de mais alta energia das moléculas neutras e	
	ionizadas do $CH_3COH$ e do $CH_3COOH$ .	123
6.7	Estrutura molecular do dímero do $CH_3COOH$	126
6.8	Ions resultantes da fragmentação de dímeros do ácido acético	126
6.9	Espectros de massa do ácido acético para as energia 10,50 eV e 10,80 eV. $\therefore$	128
6.10	Espectros de massa do $CH_3COOH$ na região da valência, para diferentes pres-	100
6 1 1	Soes	130
0.11	rica relativa do (O113OOO11)·11°, em runção da pressão, para diferentes effer-	131
6.12	Área relativa do COOH <sup>+</sup> em função da pressão, para diferentes energias	131
7.1	Espectro da produção total de íons do ácido fórmico duplamente deuterado, na borda k do oxigênio	137

7.2	Espectros de massa do DCOOD na região do caroço para diferentes energias,	1.40
	pressao $1,3 \times 10^{-5}$ mbar	140
7.3	Espectros de massa do DCOOD, para a energia 530,7 eV e as pressões $1,3 \times 10^{-5}$	
	$e 2,3 \times 10^{-6}$ .	141
7.4	Espectro da intensidade relativa da produção de íons do DCOOD em função	
	da energia dos fótons na borda do Oxigênio 1s	142
7.5	Espectro da intensidade relativa da produção de íons do DCOOD em função	
	da energia dos fótons na borda do Oxigênio 1s. Espectros obtidos para as	
	pressões $3.6 \times 10^{-6}$ e $1.1 \times 10^{-5}$ mbar.	143
7.6	Intensidades relativas dos íons com razão massa carga 12, 20, 30 e 50 em	_
	função da pressão, para energia em torno de 542.5 eV	144
77	Espectro PEPIPICO do DCOOD, obtido para a energia 532.87 eV e a pressão	111
1.1	Espectro i Er il 100 do DOOD, obtido para a chergia $352,01 \text{ ev}$ e a pressao	146
70	$1,1\times10  \text{IIIDal}.$	140
1.8	Regiões de coincidencia do espectro PEPIPICO do DCOOD, obtido para a	
	energia 532,87 eV e a pressão $1,1 \times 10^{-5}$ mbar.	147
7.9	Espectros das intensidadse relativas dos pares de íons $(30,30)$ , $(28,30)$ , $(2,12)$ e	
	(14,16) produzidos em coincidência, em função da energia dos fótons na borda	
	do oxigênio 1s. Espectros obtidos para as pressões $1,1 \times 10^{-6}$ e $1,1 \times 10^{-5}$ mbar.	151
7.10	Espectros das intensidades relativas dos pares de íons (30,30), (28,30), (2,12) e	
	(14,16) produzidos em coincidência, em função da pressão, na borda do oxigânio.	152
7.11	Processo de decaimento secundário em competição do par de íons com razão	
	massa carga (30,30), produzido da fragmentação do dímero do ácido acético.	158

х

## Capítulo 1

## Introdução

A investigação de processos de ionização molecular, induzidos por absorção da radiação ou por colisões com partículas carregadas, é importante em diversas áreas de pesquisa como a química do meio interestelar, astrofísica, radioastronomia, ciência dos cometas, estudos de exobiologia e a física e a química da atmosfera. Não só a investigação de processos de ionização molecular, mas o entendimento de espectroscopia molecular de um modo geral e em diversas regiões de energia é essencial para o avanço de tais áreas como, por exemplo, para determinar o papel das moléculas como constituintes químicos da atmosfera que, em particular, tornou-se um tema de crescente interesse nas duas últimas décadas [?].

A introdução da química na astronomia é relativamente recente e pode ser datada de cerca de meio século atrás, quando as moléculas foram descobertas no espaço. Na década de 30 já se sabia que algumas moléculas como CH, CN, C<sub>2</sub>, e TiO estavam presentes na atmosfera do Sol e de outras estrelas [?]. Dados de 2013 [?], indicam que mais de 160 moléculas já foram detectadas no meio interestelar.

O espaço entre as estrelas não é completamente o vácuo, mas é preenchido com poeira interestelar, cuja densidade média na Via Láctea é cerca de um átomo de hidrogênio por cm<sup>3</sup> [?]. O gás interestelar não é uniformemente distribuído, e frequentemente mostra locais de condensação, chamados de nuvens interestelares, que são expostas à radiação ultravioleta [?]. Muitos dos fenômenos astronômicos mais interessantes, como a formação de galáxias, estrelas e planetas, colisões galácticas e a injeção de material para o meio interestelar através de ventos estelares e explosões, ocorrem (ou são melhor observadas) em regiões que estão com densidade maior do que a média [?]. Alta densidade implica em uma elevada taxa de colisão entre os átomos, as moléculas, os radicais e os grãos de poeira, do gás, estimulando uma química complexa que produz uma grande variedade de novas espécies moleculares. Na verdade, a emissão (ou, por vezes, a absorção) de radiação electromagnética de moléculas é a forma mais eficaz de se estudar as propriedades do gás mais denso que a média, onde ele pode ser encontrado [?].

O estudo de moléculas contendo o átomo de carbono ou cadeias de carbono é de grande interesse uma vez que o carbono é o quarto elemento mais abundante no universo após H, He e O. Aproximadamente 1/3 das mais das 160 moléculas interestelares identificadas até o momento são moléculas de cadeia de carbono ou seus isômeros geométricos. A rica existência de várias moléculas de cadeia de carbono, tais como  $HC_{2n+1}N$ ,  $C_nH$ ,  $C_nH_2$ ,  $C_nN$ ,  $C_nO$  e  $C_nS$ , é um dos traços mais característicos da química interestelar [?].

Átomos de O, N e C, por exemplo, não reagem espontaneamente com  $H_2$ , pois eles experimentam uma barreira de potencial quando se aproximam desta molécula. Para as reações ocorrerem, os átomos e as moléculas devem aproximar-se com energia suficiente para ultrapassar a barreira de reação - e isto requer que o gás seja aquecido a centenas ou milhares de graus Kelvin. Por outro lado, as reações podem ocorrer se alguns íons são criados, porque os íons frequentemente reagem mais facilmente com moléculas, sem ter que superar uma barreira de reação [?]. Se a radiação UV penetra, por exemplo, em uma nuvem difusa, a maior parte das moléculas de carbono são fotodissociadas e átomos de carbono assim formados são fotoionizados. Quando a nuvem torna-se densa, devido à contração gravitacional, a sua parte central se torna opaca contra a radiação UV externa. Os íons de C<sup>+</sup> são neutralizados e gradualmente convertidos para uma molécula estável como CO [?].

Uma das teorias acerca da origem da vida na Terra inclui a chegada de importantes moléculas pré-bióticas, vindas do espaço, à superfície da Terra. Essas moléculas teriam sido formadas no espaço e trazidas para a Terra por um pesado bombardeio de cometas e meteoritos. Moléculas orgânicas interestelares são, portanto, de grande interesse, pois do ponto de vista físico e químico o estudo da origem da vida está relacionado com a formação de biomoléculas, como as proteínas e os ácidos nucleicos (DNA e RNA). As proteínas, por exemplo, são constituídas por aminoácidos, que, por sua vez, são formados pela recombinação de moléculas orgânicas mais simples, como as aminas e os ácidos carboxílicos.

Este trabalho não tem a pretensão de ser um estudo na área de astroquímica ou astrofísica. Mas, do ponto de vista da física atômica e molecular, pretende contribuir com a compreensão da química complexa de moléculas orgânicas que estão presentes no meio interestelar. Realizamos um estudo teórico e experimental da interação da radiação síncrotron com quatro moléculas orgânicas que, além de átomos de carbono e hidrogênio, contém átomos de oxigênio e nitrogênio. São elas: o ácido fórmico, o ácido acético, o acetaldeído e a formamida. Estudamos os processos de fragmentação por fótons dessas moléculas em fase gasosa, na região do ultravioleta de vácuo, e no caso do ácido fórmico também na região dos raios-X moles.

As medidas experimentais foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em um espectrômetro de massa por tempo de voo montado nas linhas de luz D05A:TGM <sup>1</sup> e D08A:SGM <sup>2</sup> e utilizando técnicas de produção total e parcial de íons. Quando o gás molecular é ionizado por fótons no ultravioleta de vácuo utilizamos a espectroscopia de coincidência entre fotoelétron e fotoíon (PEPICO <sup>3</sup>), em que um elétron e um íon são detectados em coincidência. Quando ionizado por fótons na faixa de energia dos raios-X moles é utilizada também a espectroscopia de coincidência entre fotoelétron e dois íons são detectados em coincidência. Com estas técnicas espectroscópicas é possível determinar a razão massa carga dos íons produzidos, mas nem sempre é possível determinar quais átomos estão presentes formando o íon.

A espectroscopia PEPICO começou com o trabalho de Brehm e Eland no final da década de 60 e inicio da década de 70, com fontes de luz com energia fixa, em geral, uma lâmpada de He(I) [?]. A espectroscopia PEPIPICO foi desenvolvida posteriormente, em meados da década de 80, por dois grupos na Inglaterra Fransinsky *et al.* [?] e Eland *et al.* [?]. O desenvolvimento da radiação síncrotron, uma fonte de luz contínua, e o acesso a sofisticadas linhas de luz, monocromadores e detectores, permitiu controlar a energia depositada na molécula, bem como melhorar a relação sinal ruído e a resolução de energia dos fótons, o que torna possível obter informações experimentais sobre processos de fotoinização e fotofragmentação com bastante acurácia.

Neste trabalho, utilizando a técnica PEPICO, determinamos, de forma precisa, a energia de aparecimento dos íons pais (ou potencial de ionização adiabático) das moléculas estudadas e de outros canais de fragmentação. Utilizando a técnica PEPIPICO, determinamos a dinâmica de dissociação do DCOOD excitado na borda K do oxigênio. Além disso, utilizando ambas técnicas, analisamos a formação dos íons mais massivos que o íon pai, utilizando a hipótese de formação de dímeros, a partir da variação da pressão do gás molecular.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Do inglês, Toroidal Grating Monochromator.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Do inglês, Spherical Grating Monochromator.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Do inglês, *Photoeletron Photoion Coincidence*.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Do inglês, Photoeletron Photoion Photoion Coincidence.

Uma vez determinada experimentalmente a razão massa carga dos íons e a sua energia de aparecimento, a fim de inferir quais átomos formam estes íons, fazemos uma investigação teórica das possíveis estruturas moleculares e dos possíveis caminhos de fotoionização e fotofragmentação seguidos pelas moléculas. Para tanto, fazemos cálculos de estrutura eletrônica, utilizando os métodos Teoria do Funcional da Densidade (DFT  $^5$ ) e Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT  $^6$ ). Como o nosso experimento foi realizado em fase gasosa, a análise teórica torna-se mais simples e é possível comparar diretamente resultados teóricos e experimentais.

Apresentamos a seguir algumas características de quatro moléculas orgânicas, que foram estudadas nessa tese, importantes devido ao seu papel na formação de aminoácidos e que contém átomos de C, O, N e H, os elementos constitutivos das nucleobases.

• Ácidos Carboxílicos - Os ácidos carboxílicos são moléculas orgânicas que contêm o grupo funcional -COOH, denominado de carboxila, que fornece a propriedade ácida deste grupo de moléculas orgânicas e é uma junção de um carbonil (-CO) e uma hidroxila (-OH). Estudamos os dois mais simples ácidos carboxílicos, o ácido metanoico (DCOOD) duplamente deuterado, conhecido com ácido fórmico e o ácido etanoico (CH<sub>3</sub>COOH), conhecido, como acido acético. Ambas moléculas possuem um isomerismo torcional em relação à ligação C-OH, apresentando duas estruturas planares, a Cis e a Trans. O ácido fórmico liquefaz a 8 °C, entra em ebulição a 101°C e possui densidade, 1,226 g/ml. Já o ácido acético que possui maior massa molecular, liquefaz a 17 °C, entra em ebulição a 118 °C e possui densidade 1,049 g/ml. O ácido fórmico foi o primeiro ácido carboxílico a ser identificado no meio interestelar, no início da década de 70 na nuvem molecular Sgr B2 [?]. Diversas outras detecções foram feitas como no cometa C/1995 O1 (Hale-Bopp) [?] e em nuvens moleculares escuras [?]. O ácido acético foi detectado em regiões de formações estelar [?, ?] e também em cometa, como o Hale-Bopp [?].

• Acetaldeído - Os aldeídos são moléculas orgânicas, provenientes da oxidação de hidrocarbonetos, que possuem o grupo funcional -COH. O acetaldeído (CH<sub>3</sub>COH) possui dois átomos de carbono e só não é mais simples do que o formaldeído. O acetaldeído é uma substância bastante volátil, liquefaz a -124°C, entra em ebulição a 21°C e possui densidade na fase líquida 0,782 g/ml. Já foi detectado na nuvem molecular Sgr B2, com alta resolução espacial [?], e no cometa Hale-Bopp [?].

• Formamida - As amidas são compostos orgânicos derivados da amônia (NH<sub>3</sub>), que pos-

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Do inglês Density Functional Theory.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Do inglês Time-Dependent Density Functional Theory.

suem o grupo funcional -CONH<sub>2</sub>, tem uma ligação peptídica, tipo de ligação que conecta o grupo amina de um aminoácido com o grupo carboxílico de outro aminoácido, formando cadeias de aminoácidos que originam as proteínas. Estudamos a molécula de formamida (HCONH<sub>2</sub>), a mais simples das amidas, que liquefaz a 275,5 K (entre 2 e 3°C), tem temperatura de ebulição 210 °C e densidade 1,133 g/cm<sup>3</sup>. Já foi detectada no espaço em diferentes ambientes como em gelo interestelar, no cometa Hale-Bopp, e a fonte protoestelar NGC 7538 IRS9 [?, ?, ?].

Esta tese é composta por oito capítulos e um apêndice. O primeiro capítulo é a introdução, aqui apresentada, e o último capítulo é a conclusão, onde fazemos as considerações finais. A seguir exibimos a estrutura da tese com uma breve explanação dos conteúdos abordados em cada capítulo.

• Capítulo 2 - Revemos os conceitos básicos da interação da radiação com a matéria. Inicialmente discorremos sobre os coeficientes de Einstein de absorção e emissão. Utilizamos a teoria da perturbação dependente do tempo para obter o momento dipolo de transição das moléculas que é essencial para o entendimento das possíveis transições entre os estados moleculares. Estabelecemos a aproximação central da Física Molecular, a aproximação de Born-Oppenheimer. Apresentamos uma modelagem clássica dos mecanismos de fotoabsorção e relaxação molecular. Finalizamos com a dinâmica de dissociação que íons duplamente carregados podem seguir durante o processo de relaxação.

• Capítulo 3 - Reservado para a descrição da metodologia experimental, que inclui: a radiação síncrotron, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, as linhas de luz D05A:TGM e D08A:SGM, a espectroscopia de massa por tempo de voo, bem como as características do espectrômetro utilizado e as correções dos espectros de coincidência.

• Capítulo 4 - Fazemos um estudo do DCOOD na região da valência. Inicialmente, apresentamos resultados teórico e experimental da fotofragmentação e fotoionização desta molécula e fazemos uma breve comparação com resultados da fotofragmentação e fotoionização de fotoionização do HCOOH [?], que foram obtidos por nosso grupo anteriormente a este trabalho. Em seguida, apresentamos um estudo sobre a possível formação de dímeros de ácido fórmico duplamente deuterado no aparato experimental.

• Capítulo 5 - Seguindo a mesma linha do capítulo anterior, apresentamos um estudo teórico e experimental da fotofragmentação e fotoionização do  $\text{HCOCH}_3$  e da  $\text{HCONH}_2$  na região da valência. Finalizamos com um estudo comparativo entre o ácido fórmico, acetaldeído e formamida, que são moléculas isoeletrônicas, que em comum possuem o radical

HCO-.

• Capítulo 6 - No último capítulo voltado para a região da valência apresentamos, inicialmente, um estudo teórico e experimental da fotofragmentação e fotoionização do CH<sub>3</sub>COOH. Seguimos com uma comparação entre o ácido acético e o acetaldeído, que são moléculas que diferem entre si por apenas um oxigênio a mais que o ácido acético possui. Finalizamos o capítulo com o estudo sobre a possível formação de dímeros de ácido acético no aparato experimental.

• Capítulo 7 - Neste capítulo, o nosso objetivo é investigar a dinâmica de fragmentação do DCOOD excitado no caroço e verificar a produção de íons que podem ser provenientes de dímeros do ácido fórmico deuterado que podem ser formados no aparato experimental. Para isso, realizamos o estudo da fotoionização e fotofragmentação do DCOOD na borda K do oxigênio, para diversos valores de pressão na câmara experimental.

• Apêndice A - Dispomos, em forma de tabelas, as geometrias de equilíbrio, as energias eletrônicas do estado fundamental, as frequências dos modos normais de vibração e as energias do ponto zero (ZPE<sup>7</sup>) de todas as moléculas estudadas e seus respectivos fragmentos neutros e iônicos. Além disso, explicamos como foram obtidas as energias teóricas adiabáticas dos canais de ionização e fragmentação.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Do inglês, Zero Point Energy.

## Capítulo 2

## Interação da Radiação com a Matéria

Neste capítulo abordamos a interação da radiação com a matéria usando o formalismo semi-clássico. Inicialmente discorremos sobre os coeficientes de Einstein de absorção e emissão. Utilizamos a teoria da perturbação dependente do tempo para obter o momento dipolo de transição das moléculas que é essencial para o entendimento das possíveis transições entre os estados moleculares. Apresentamos uma modelagem clássica dos mecanismos de fotoabsorção e relaxação molecular, em que os elétrons são tradados como partículas. Finalizamos o capítulo com a dinâmica de dissociação que íons duplamente carregados podem seguir durante o processo de relaxação.

Por simplicidade nas duas primeiras seções deste capítulo iremos considerar que o sistema molecular é composto por apenas dois estados. Essa consideração não acarreta perda da generalidade do problema uma vez que a transição do sistema, que estamos interessados em estudar, ocorre sempre entre dois estados. A seção sobre os coeficientes de Einstein é uma compilação dos conteúdos nos livros *A Estrutura Quântica da Matéria* [?] e *Spectra of Atoms and Molecules* [?] e do artigo original de Einstein [?]. Na obtenção do momento de dipolo de uma molécula interagindo com o campo eletromagnético seguimos o proposto principalmente no livro *Introduction to Molecular Spectroscopy* [?]. Parte da seção sobre a modelagem clássica da absorção e os mecanismos de relaxação foi obtido da referência [?]. A seção sobre os mecanismos de dissociação molecular é uma compilação de três artigos científicos sobre a técnica espectroscópica PEPIPICO que são apresentados na própria seção.

#### 2.1 Os Coeficientes de Einstein

Em seu trabalho "Sobre a Teoria Quântica da Radiação" [?], publicado em 1917, Einstein deduz a fórmula de Planck da radiação do corpo negro sem utilizar a quantização do oscilador harmônico. Esta demonstração é de interesse, porque, além de ser simples, explica o fenômeno de absorção e emissão da radiação pela matéria.

Com o intuito de seguir os passos da demonstração proposta por Einstein, vamos considerar uma cavidade de determinado material que se comporta como um corpo negro. Se a cavidade é mantida em equilíbrio a uma temperatura T, a radiação emitida pela parede da cavidade está em equilíbrio com a radiação absorvida. Isto significa que, em um mesmo intervalo de tempo, a taxa de energia emitida pelos átomos das paredes da cavidade é igual à taxa de energia absorvida por eles.

Vamos considerar que o número de átomos contido no sistema é N. Cada átomo possui um espectro de energia mas iremos, sem perda de generalidade, considerar apenas dois níveis de energia  $l e m \operatorname{com} E_m > E_l$ . Se  $N_l e N_m$  representam o número de átomos (ou moléculas) com energias  $E_l e E_m$ , respectivamente, então, no equilíbrio, a distribuição de energia entre os átomos das paredes seguirá a distribuição de Boltzmann,  $N_l e N_m$  ( $N = N_l + N_m$ ) são relacionados por

$$\frac{N_m}{N_l} = e^{-\frac{h\nu_{ml}}{KT}} \tag{2.1}$$

em que  $h\nu_{ml} = E_m - E_l$ , h é a constante de Planck, K é o coeficiente de Boltzmann,  $\nu_{ml}$  é a frequência do fóton e T é a temperatura de equilíbrio da cavidade.

Se um átomo, no estado  $E_l$ , absorver um fóton com energia  $h\nu_{lm} = E_m - E_l$ , sofre uma transição para o estado excitado  $E_m$ . Einstein supôs que a taxa de transição para um estado excitado é dada por

$$\frac{dN_m}{dt} = B_{lm}\rho_\nu(\nu_{ml})N_l \tag{2.2}$$

onde  $\rho_{\nu}(\nu_{ml})$  é a densidade de radiação com frequência  $\nu_{ml}$  e  $B_{lm}$  é o coeficiente de absorção de um fóton pelo átomo, denominado de coeficiente de Einstein de absorção. De maneira similar, um fóton de frequência  $\nu_{ml}$  é emitido quando ocorre uma transição do átomo no estado excitado  $E_m$  para o estado  $E_l$ . Neste caso, Einstein sugeriu que existem dois processos possíveis que podem mudar o estado do sistema: a emissão espontânea, processo no qual o átomo no estado excitado passa para o estado fundamental emitindo um fóton espontaneamente, sem qualquer radiação presente, e a emissão estimulada, em que o fóton é emitido induzido pela interação com a radiação e é proporcional à densidade de radiação. A taxa de emissão deve ser então escrita como a soma abaixo, a primeira parcela corresponde à taxa de emissão espontânea e a segunda a taxa de emissão induzida,

$$\frac{dN_m}{dt} = -A_{ml}N_m - B_{ml}\rho_{\nu}(\nu_{ml})N_m$$
(2.3)

em que  $A_{ml}$  representa o coeficiente de Einstein de emissão espontânea e  $B_{ml}$  o coeficiente de Einstein de emissão induzida ou estimulada.

No equilíbrio, para um dado intervalo de tempo, o número de átomos que absorvem um fóton passando para o estado excitado m deve ser igual ao número de átomos que emitem um fóton passando para o estado fundamental l. Deste modo, a seguinte igualdade deve ser válida.

$$B_{lm}\rho_{\nu}(\nu_{ml})N_{l} = A_{ml}N_{m} + B_{ml}\rho_{\nu}(\nu_{ml})N_{m}$$
(2.4)

Se isolarmos  $N_m/N_l$  e substituirmos a equação (2.1) no resultado, obtemos

$$\frac{N_m}{N_l} = \frac{B_{lm}\rho_{\nu}(\nu_{ml})}{A_{ml} + B_{ml}\rho_{\nu}(\nu_{ml})} = e^{-\frac{h\nu_{ml}}{KT}}$$
(2.5)

isolando  $\rho_{\nu}(\nu_{ml})$ ,

$$\rho_{\nu} = \frac{A_{ml}}{e^{\frac{h\nu_{ml}}{KT}}B_{lm} - B_{ml}} \tag{2.6}$$

Entretanto  $\rho_{\nu}(\nu_{ml})$  foi anteriormente obtido por Planck [?], de acordo com a seguinte função

$$\rho_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$
(2.7)

em que c é a velocidade da luz. Para que ambas expressões, (2.6) e (2.7), sejam válidas, é necessário que as seguintes igualdades sejam verdadeiras:

$$B_{lm} = B_{ml} \tag{2.8}$$

$$\frac{A_{ml}}{B_{lm}} = \frac{8\pi h\nu_{ml}^3}{c^3}$$
(2.9)

O coeficiente de Einstein de absorção de um fóton por um átomo e o coeficiente de emissão estimulada, dois processos físicos aparentemente diferentes são idênticos. A taxa de emissão espontânea,  $A_{lm}$  que está relacionada com o tempo de meia vida do estado excitado, pode ser determinada se o coeficiente de absorção for conhecido. Na próxima seção determinaremos a expressão teórica para o coeficiente de absorção de Einstein utilizado a teoria de perturbação dependente do tempo. A absorção da radiação por moléculas é um processo dominante, geralmente muito mais forte que vários processos de espalhamento [?]. Por isso, se pudermos determinar o coeficiente de absorção de um experimento de atenuação, conhecemos a probabilidade para a molécula ser excitada para um estado mais energético.

#### 2.2 Probabilidade de Transições

A equação de Schrödinger de um sistema composto por uma molécula interagindo com a radiação pode ser escrita na seguinte forma:

$$\left[\mathbf{H}_{0} + \mathbf{H}'(t)\right]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t}$$
(2.10)

em que  $\mathbf{H}_0$  representa o Hamiltoniano molecular na ausência de radiação,  $\mathbf{H}'$  é o termo do Hamiltoniano dependente do tempo que representa a interação do campo eletromagnético com a molécula,  $\mathbf{r}$  representa as coordenadas dos elétrons,  $\mathbf{R}$  as coordenadas dos núcleos, e  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$  é a função de onda associada ao sistema molecular em cada instante de tempo t e na presença de radiação.

Assumindo que o sistema molecular contém N elétrons e M núcleos, o operador Hamiltoniano molecular,  $\mathbf{H}_0$ , é dado por .

$$\mathbf{H}_{0} = -\sum_{j=1}^{N} \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \nabla_{j}^{2} - \sum_{L=1}^{M} \frac{\hbar^{2}}{2M_{L}} \nabla_{L}^{2} - \sum_{j=1}^{N} \sum_{L=1}^{M} \frac{e^{2}Z_{L}}{r_{jL}} \\
+ \sum_{j=1}^{N} \sum_{j>k}^{N} \frac{e^{2}}{r_{jk}} + \sum_{L=1}^{M} \sum_{L>A}^{M} \frac{e^{2}Z_{L}Z_{A}}{R_{LA}}$$
(2.11)

Os termos da equação acima, na respectiva ordem, são os operadores energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, potencial de atração coulombiana entre elétrons e núcleos, potenciais de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo. O termo  $r_{jL}$  é a distância entre o *j*-ésimo elétron e *L*-ésimo núcleo,  $r_{jk}$  a distância entre os *j*-ésimo e *k*-ésimo elétrons,  $R_{LA}$  a distância entre os *L*-ésimo e *A*-ésimo núcleos,  $m_e$  a massa do elétron e -e a sua carga,  $M_L$  a massa do núcleo *L*, e  $Z_L e$  a sua carga. Os operadores Laplacianos  $\nabla_j^2$  e  $\nabla_L^2$  atuam nas coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Uma vez que  $\mathbf{H}_0$  não depende do tempo, é bem conhecido que podemos separar a equação

de Schrödinger do sistema molecular não perturbado,

$$\mathbf{H}_{0}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)}{\partial t}$$
(2.12)

em uma equação que só depende da parte temporal e outra que só depende da parte espacial, utilizando o método da separação de variáveis [?, ?]. A solução geral da equação não perturbada fornece os estados estacionários do sistema que são escritos como:

$$\Psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$
(2.13)

em que  $\psi_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a solução espacial da equação independe do tempo,  $e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}$  é a solução da equação temporal e  $E_n$  são os níveis energéticos do átomo não perturbado, na ausência do campo eletromagnético.

Quando a radiação eletromagnética atinge a molécula, o seu campo elétrico oscilante pode, em alguns casos, perturbar a energia potencial da molécula e induzir transições entre os estados estacionários do sistema molecular. O campo elétrico da radiação oscila no ponto ocupado por uma molécula com frequência  $\omega$ , de acordo com a equação:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0' \cos(\omega t) \tag{2.14}$$

Na forma exponencial, podemos escrever:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \left( e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \tag{2.15}$$

 $\operatorname{com} \mathbf{E}_0 = \frac{\mathbf{E}_0'}{2}.$ 

O campo elétrico pode atuar no momento de dipolo elétrico da molécula,  $\mu$ , para produzir uma mudança na sua energia potencial de  $\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}$ . Este termo é adicionado à energia potencial do sistema e é responsável pela mudança no Hamiltoniano não perturbado quando a radiação atinge o sistema. Deste modo podemos escrever o Hamiltoniano de interação

$$\mathbf{H}' = \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu} = \mathbf{E}_0 \left( e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \cdot \boldsymbol{\mu}$$
(2.16)

Como as funções não perturbadas, equação (2.13), formam um conjunto completo, podemos escrever a solução geral da equação de Schrödinger da molécula na presença da radiação como uma combinação linear dos estados estacionários, cujos coeficientes da expansão dependem do tempo, como segue

$$\Psi\left(\mathbf{r},\mathbf{R},t\right) = \sum_{n} c_{n}\left(t\right)\psi_{n}^{\left(0\right)}\left(\mathbf{r},\mathbf{R}\right)e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n}t}$$
(2.17)

Considerando que o campo elétrico não é intenso, podemos utilizar a teoria da perturbação dependente do tempo para investigar como a radiação pode perturbar um sistema de modo que uma transição entre dois estados é induzida. Em geral, um sistema atômico ou molecular possui muitos níveis de energia, associados aos estados estacionários do sistema. Entretanto, para simplificar a notação matemática, e seguindo o que fizemos na seção 2.1, assumimos, sem perda de generalidade, que existem apenas dois estados acessíveis ao sistema. O estado com energia mais baixa  $E_l$ , com função de onda  $\psi_l$ , que chamaremos de estado fundamental e o estado excitado, com energia  $E_m$  e função de onda  $\psi_m$ ; ressaltamos que  $l \neq m$ . Deste modo, podemos escrever a equação (2.17) como

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = c_l(t)\psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_l t} + c_m(t)\psi_m^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}$$
(2.18)

A função de onda acima pode ser usada para fornecer a solução da equação de Schrödinger do sistema perturbado. Para isso, substituímos a função (2.18) na equação (2.10), obtendo

$$c_{l}(t) \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{0}\Psi_{l}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t) + i\hbar\frac{\partial\Psi_{l}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t)}{\partial t} \end{bmatrix} + c_{m}(t) \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{0}\Psi_{m}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t) + i\hbar\frac{\partial\Psi_{m}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t)}{\partial t} \end{bmatrix}$$
  
+  $c_{l}(t)\mathbf{H}'\Psi_{l}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t) + c_{m}(t)\mathbf{H}'\Psi_{m}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t)$   
=  $-i\hbar\Psi_{l}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t)\frac{\partial c_{l}(t)}{\partial t} - i\hbar\Psi_{m}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R},t)\frac{\partial c_{m}(t)}{\partial t}$ (2.19)

em que fizemos  $\Psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi_l^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_l t}.$ 

Os dois primeiros termos nos colchetes correspondem à equação de Schrödinger dependente do tempo do sistema não perturbado, logo esses termos são nulos. Iremos multiplicar os termos restantes na equação acima por  $\Psi_m^{(0)*}$  e integrar nas coordenas dos elétrons e núcleos

$$c_{l}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{m}^{(0)*} \mathbf{H}' \Psi_{l}^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R} + c_{m}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{m}^{(0)*} \mathbf{H}' \Psi_{m}^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R}$$
  
=  $-i\hbar \frac{dc_{l}(t)}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{m}^{(0)*} \Psi_{l}^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R} - i\hbar \frac{dc_{m}(t)}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{m}^{(0)*} \Psi_{m}^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R}$  (2.20)
A integração é nas coordenadas espaciais. Logo os coeficientes c(t), bem como sua derivadas temporais podem sair da integral. Como as autofunções do sistema não perturbado formam um conjunto completo ortonormal e como supomos  $l \neq m$ , a penúltima integral da expressão acima é nula e a última é igual à unidade. Podemos escrever as funções  $\Psi_m^{(0)}$  e o seu conjugado dependendo explicitamente do tempo, utilizando a forma (2.13),

$$c_{l}(t) \quad e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{l}-E_{m})t} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{m}^{(0)*}(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathbf{H}'\psi_{l}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{R})d\mathbf{r}d\mathbf{R} + c_{m}(t)\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{m}^{(0)*}(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathbf{H}'\psi_{m}^{(0)}d\mathbf{r}d\mathbf{R}$$
$$= -i\hbar\frac{dc_{m}(t)}{dt}$$
(2.21)

Assumimos, de maneira arbitrária, que a perturbação é suficientemente fraca. Logo é possível tratar o problema via teoria da perturbação de primeira ordem. A aproximação em primeira ordem consiste em considerar que inicialmente o sistema está no estado l. Nesse caso, sabemos que  $c_l^{(0)} = 1$  e  $c_m^{(0)} = 0$ , de modo que o penúltimo termo da expressão (2.21) será nulo, e que

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} c_l(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m)t} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^{(0)*} \mathbf{H}' \psi_l^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R}$$
(2.22)

Esta equação fornece a taxa com que um sistema pode passar de um estado estacionário para outro sobre a influência de um efeito de perturbação. A taxa com que  $c_m$  aumenta corresponde a taxa com que a descrição do sistema muda de  $\psi_l$  para  $\psi_m$ . Substituindo o Hamiltoniano da interação, equação (2.16), na relação acima, obtemos

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{\hbar} E_0 \mu_{lm} \left[ e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_l + h\nu)t} + e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_l - h\nu)t} \right]$$
(2.23)

em que fizemos  $\nu=\omega/2\pi$  e

$$\mu_{lm} = \int \psi_m^{(0)*} \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} \psi_l^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R}$$
$$= E_0 \int \psi_m^{(0)*} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu} \psi_l^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{R}$$
(2.24)

onde **e** é o versor na direção de  $\mathbf{E}_0$ . Se integrarmos a expressão (2.23) em t, no intervalo de 0 a t, e resolvermos as duas integrais de maneira simples por substituição, obtemos o coeficiente  $c_m(t)$ :

$$c_m(t) = E_0 \mu_{lm} \left[ \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l + h\nu)t}}{E_m - E_l + h\nu} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - h\nu)t}}{E_m - E_l - h\nu} \right]$$
(2.25)

O interesse é no processo em que o sistema absorve um fóton e passa do nível de energia mais baixo  $E_l$  para o nível mais alto  $E_m$ . Neste caso, o denominador no segundo termo do colchete deve ir a zero quando a frequência da radiação for  $h\nu = E_m - E_l$ . Sob essas condições a segunda fração assume um valor grande e será de maior importância na determinação de  $c_m(t)$ . De maneira análoga o primeiro termo no colchete será importante se a transição de l para m for da emissão de um fóton. Uma vez que estamos interessados em investigar o processo de absorção, a energia do estado m é maior que a do estado l, é necessário manter apenas o segundo termo da equação anterior, ou seja,

$$c_m(t) = E_0 \mu_{lm} \left[ \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - h\nu)t}}{E_m - E_l - h\nu} \right]$$
(2.26)

Se no instante inicial o sistema está no estado l,  $c_m(t)$  é a amplitude de probabilidade para que ele se encontre no estado m, no instante t, devido a interação com a radiação. O produto  $c_m^* c_m$  fornece a probabilidade de ocorrer uma transição do átomo do estado l para o estado m, a partir da absorção de um fóton com energia  $h\nu$ , que é dada por

$$|c_m(t)|^2 = \frac{E_0^2 \mu_{lm}^2}{\left(E_m - E_l - h\nu\right)^2} \left[2 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - h\nu)}\right]$$
(2.27)

ou

$$|c_m(t)|^2 = \frac{4E_0^2 \mu_{lm}^2}{\left(E_m - E_l - h\nu\right)^2} \operatorname{sen}^2 \left[\frac{2}{\hbar} \left(E_m - E_l - h\nu\right) t\right]$$
(2.28)

Essa expressão mostra o efeito de uma frequência específica da radiação. Como a radiação, em geral, ocorre em uma estreita faixa de frequências, integramos a equação acima sobre todas as frequências, utilizando a técnica de mudança de variável e  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{sen^2\nu'}{\nu'^2} d\nu' = \pi$ , obtemos

$$|c_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} E_0^2 \mu_{lm}^2 t$$
(2.29)

onde observamos a probabilidade de transição do estado l para o estado m variar linearmente com o tempo. Este é o resultado esperado. Entretanto, devido às comparações com resultados experimentais é mais conveniente escrevê-lo em termos da densidade de energia e não do campo elétrico da radiação. A relação entre ambas grandezas, dada aqui sem derivação, é

$$\rho = \frac{3}{2\pi} E_0^2 \tag{2.30}$$

onde  $\rho$  é a densidade de radiação, isto é, a energia por unidade de volume que é irradiada

pela onda eletromagnética. Se isolarmos  $E_0^2$  na expressão anterior e substituirmos na equação (2.29), obtemos

$$|c_m(t)|^2 = \frac{\pi}{3\hbar^2} \mu_{lm}^2 \rho t$$
 (2.31)

Derivando a equação (2.31) em relação ao tempo, obtemos a taxa de variação da probabilidade de transição por unidade de tempo, que é constante e dada por

$$\frac{d|c_m(t)|^2}{dt} = \frac{\pi}{3\hbar^2} \mu_{lm}^2 \rho$$
(2.32)

Essa equação fornece a taxa de probabilidade de absorção da radiação na aproximação do dipolo. Obtemos uma expressão para o coeficiente de absorção de Einstein em termos do momento dipolo de transição comparando essa equação com a relação (2.2), com  $N_l \approx N$  e dividindo a equação (2.2) por N, de forma a obter a probabilidade de transição por molécula, ou seja,

$$\frac{d(N_m/N)}{dt} = B_{lm}\rho_{\nu}(\nu_{ml}) \tag{2.33}$$

As equações (2.32) e (2.33) representam a mesma quantidade, ou seja,

$$B_{lm}\rho_{\nu}(\nu_{ml}) = \frac{\pi}{3\hbar^2}\mu_{lm}^2\rho$$
 (2.34)

de forma que determinamos o coeficiente de absorção de Einstein  $B_{lm}$ ,

$$B_{lm} = \frac{\pi}{3\hbar^2} \mid \mu_{lm} \mid^2$$
 (2.35)

Esta equação relaciona a taxa de transição macroscópica entre estados estacionários com o momento de dipolo de transição microscópico. A taxa de transição depende do momento de dipolo de transição |  $\mu_{lm}$  | e da densidade de energia da radiação.

Para completar o estudo geral dos processos pelo qual a energia radiante é absorvida devemos comparar a taxa de transição com quantidades encontradas na determinação experimental da absorção da radiação. Neste trabalho, em particular, estudamos moléculas que inicialmente estão no estado eletrônico fundamental e que, ao absorver um fóton, perdem um ou dois elétrons. Ao perder o(s) elétron(s), a molécula pode também fragmentar. Na fotoionização ocorre uma transição eletrônica do estado fundamental para um estado do contínuo. Na fotoionização dissociativa, além da transição eletrônica para o contínuo, o fóton absorvido induz à quebra de ligações da molécula formando fragmentos moleculares iônicos e neutros. A probabilidade de formação de um íon em um particular estado eletrônico está associada a uma seção de choque parcial, e este tipo de informação, do ponto de vista experimental, pode ser obtida utilizando a espectroscopia de fotoelétrons [?]. No entanto a espectroscopia de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons, técnica utilizada neste trabalho, pode responder questões sobre a fotoionização e da fotoionização dissociativa.

Neste trabalho, medimos experimentalmente os íons que são formados quando as moléculas absorvem um fóton, dissociando-se ou não. Mesmo a radiação com determinada frequência específica pode induzir a molécula a se fragmentar em diferentes íons. Do ponto de vista teórico, utilizando a mecânica quântica, é possível tratar a fotoionização dissociativa dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, uma vez que a quebra das ligações moleculares está relacionada ao movimento dos núcleos que, devido à diferença de massa, são mais lentos que os elétrons. No entanto, mesmo dentro desta aproximação, o estudo da fotoionização dissociativa, do ponto de vista da mecânica quântica, é complicado. Deste modo, adiante apresentaremos, uma modelagem clássica simplificada, em que os elétrons são tratados como partículas para explicar os mecanismos de relaxação molecular e a dinâmica de fragmentação molecular. Antes, na próxima seção, faremos uma discussão qualitativa da aproximação de Born-Oppenheimer [?]; uma descrição mais detalhada e quantitativa pode ser encontrada nas referencias [?, ?]

# 2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Podemos simplificar a resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares fazendo a separação do movimento dos núcleos, composto pela translação, rotação e vibração da molécula, do movimento eletrônico. Para fazer essa separação, a aproximação de Born-Oppenheimer considera a diferença entre as massas dos núcleos e elétrons. Os núcleos são compostos por prótons e neutros que têm massas cerca de 1836 maiores do que os elétrons. Devido a essa diferença nas massas, em geral, o movimento dos elétrons é mais rápido do que o movimento dos núcleos. Deste modo, se os núcleos sofrem pequenos deslocamentos, rapidamente os elétrons se ajustam às novas posições nucleares. Os estados eletrônicos ligantes e as energias eletrônicas dependem das posições nucleares, e os níveis de energia eletrônicos desempenham o papel importante no potencial efetivo para o movimento nuclear.

Born e Oppenheimer desenvolveram um modelo quantitativo para estados moleculares ligantes (em que os núcleos podem vibrar e toda a molécula poderia girar). Eles expandiram a energia de uma molécula formalmente até quarta ordem e encontraram uma aproximação de ordem zero para a função de onda molecular completa. O termo de ordem zero, na expansão da energia fornece a energia eletrônica, com os núcleos na posição de equilíbrio. O termo de segunda ordem fornece a energia para o movimento vibracional dos núcleos, dentro da aproximação harmônica. O termo de quarta ordem fornece energias do movimento de rotação, correções anarmônicas para as vibrações nucleares e correções não adiabáticas para a energia de elétrons. Os termos de primeira e terceira ordem foram zero. [?]

Com a aproximação de Born-Openheimer, o operador energia cinética dos núcleos, na equação (2.11), é desprezado e o operador de repulsão entre os núcleos é considerado constante. Qualquer constante adicionada a um operador apenas soma aos autovalores o valor da constante e não tem nenhum efeito nas autofunções do operador. Os termos remanescentes do Hamiltoniano molecular, chamado de Hamiltoniano eletrônico, descreve o movimento de N elétrons em um campo de M cargas pontuais, como se segue:

$$\mathbf{H}_{elec} = -\sum_{j=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{N} \sum_{L=1}^{M} \frac{e^2 Z_l}{r_{jL}} + \sum_{j=1}^{N} \sum_{j>k}^{N} \frac{e^2}{r_{jk}}$$
(2.36)

A equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico é

$$\mathbf{H}_{elec}\Phi_{elec} = E_{elec}\Phi_{elec} \tag{2.37}$$

onde a função de onda eletrônica  $\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenada eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, assim como a energia eletrônica,  $E_{ele} = E_{ele}(\mathbf{R})$ , que depende parametricamente de  $\mathbf{R}$ .

A dependência paramétrica das coordenadas nucleares significa que, para diferentes arranjos dos núcleos,  $\Phi_{ele}$  é uma função diferente das coordenadas eletrônicas. A energia total da molécula, para uma determinada configuração nuclear deve também incluir o valor da energia de repulsão nuclear, ou seja,

$$E_{tot} = E_{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$
(2.38)

A equação (2.37) constitue o problema eletrônico, que é de interesse nesse trabalho. Exceto para sistemas simples, a solução da equação de Schrödinger eletrônica não possui solução

analítica. Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para encontrar as soluções numérica desta equação. O nosso interesse principal é encontrar a geometria de equilíbrio de moléculas, a energia total no estado fundamental, que é a energia eletrônica mais a energia de repulsão nuclear clássica, e a energia de vibração molecular, dentro da aproximação harmônica. Com isso é possível obter a energia teórica de ionização e de aparecimento dos íons (ver apêndice A), que são comparadas com energias obtidas experimentalmente, utilizando a espectroscopia de coincidência entre elétrons e íons. A solução da equação de Schrödinger eletrônica nos permite, por exemplo, obter também orbitais moleculares, como os apresentados na Figura 2.1, na próxima seção.

Se o problema eletrônico for resolvido, é possível posteriormente solucionar o problema do movimento dos núcleos usando as mesmas hipóteses consideradas na formulação do problema eletrônico. Como os elétrons movem-se de maneira mais rápida que os núcleos, é uma aproximação razoável considerar que os núcleos sentiriam apenas um campo médio devido aos elétrons e se moveriam em uma superfície de energia potencial. Esta aproximação gera um Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons, como segue:

$$\mathbf{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{\boldsymbol{\nabla}_{A}^{2}}{2M_{A}} + \langle -\sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{\nabla}_{i}^{2}}{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \rangle$$
(2.39)

+ 
$$\sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + E_{tot}(\mathbf{R})$$
 (2.40)

A energia total,  $E_{tot}(\mathbf{R})$ , consiste em um potencial para o movimento nuclear. No caso de moléculas poliatômicas esta função constitui uma superfície de energia potencial. Assim, os núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer movem-se em uma superfície de energia potencial obtida pela solução do problema eletrônico. As soluções,  $\Phi_{nuc} = \Phi_{nuc}(\mathbf{R})$ , para a equação de Schrödinger nuclear,

$$\mathbf{H}_{nuc}\Phi_{nuc} = E\Phi_{nuc} \tag{2.41}$$

descrevem a rotação, vibração e translação de uma molécula e E, os autovalares do Hamiltoniano molecular, que é, na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total, inclui energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A correspondente aproximação para a função de onda molecular é

$$\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \Phi_{ele}(\mathbf{r};\mathbf{R})\Phi_{nuc}(\mathbf{R})$$
(2.42)

## 2.4 Fotoabsorção e Mecanismos de Relaxação Molecular

Quando uma molécula absorve um fóton com energia  $h\nu$ , processos de fotoexcitação e fotoionização, no caroço ou na valência, podem ser induzidos, de modo que elétrons são promovidos para orbitais mais energéticos. Um orbital é definido como uma função de onda de uma simples partícula, um elétron [?]. É bem estabelecido pela teoria do orbital molecular que o orbital de estrutura atômica pode ser estendido para sistemas moleculares. Um orbital espacial  $\Psi_i(\mathbf{r})$  é uma função do vetor posição de um elétron,  $\mathbf{r}$ , e descreve a distribuição espacial dele. Desta maneira  $|\Psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  é a probabilidade de encontrar um elétron em um pequeno elemento de volume  $d\mathbf{r}$  em torno de  $\mathbf{r}$ . Os orbitais moleculares do caroço são orbitais localizados, que possuem forte caráter atômico, sendo apenas um pouco perturbado pelos núcleos vizinhos. Os elétrons excitados do caroço fornecem informações sobre um átomo específico e sua interação com a vizinhança. Já os orbitais moleculares da valência abrangem vários centros nucleares. Deste modo, os elétrons da valência são espacialmente não localizados e participam ativamente das ligações químicas. Na Figura 2.1 no item (a) apresentamos três orbitais ocupados do caroço e nos ítens (b) e (c) os orbitais ocupados da valência de mais alta energia da formamida no estado neutro, onde podemos verificar o caráter localizado dos orbitais do caroço e o não localizado da valência. As cores dos orbitais moleculares são arbitrárias, indicam a mudança de sinal da função de onda.

Na Figura 2.2 apresentamos um desenho esquemático dos níveis moleculares, abrangendo os orbitais de caroço, da valência, estados de Rydberg, nível de vácuo e o contínuo, a partir de uma visão pictórica corpuscular da estrutura eletrônica. Os orbitais ocupados são representados por bolinha preenchida e os não ocupados por bolinha vazia. Os dois níveis de energia mais baixos, indicados nesta figura, são associados ao orbital do caroço 1s, que também chamamos de borda K de determinado átomo. Neste trabalho, por exemplo, na faixa de energia dos raios-X moles, estudamos a fotofragmentação e fotoionização do DCOOD na borda K do oxigênio. Os orbitais de valência tipo  $\pi$  possuem distribuição eletrônica perpendicular ao eixo da molécula, já os tipo  $\sigma$  a distribuição é na direção da ligação química, como podemos visualizar na Figura 2.1, itens (b) e (c), respectivamente. Os orbitais de



Figura 2.1: Orbitais moleculares ocupados da formamida neutra, obtidos neste trabalho utilizando a DFT. No item (a) apresentamos, da esquerda para a direita, os orbitais do caroço O 1s, N 1s e C 1s, no item (b) o orbital da valência  $2\pi a''$  e no item (c) o orbital da valência  $10\sigma a'$ .

Rydberg são altamente energéticos, estão próximos ao limite de ionização e também pouco influenciam nas ligações químicas. Os orbitais tipo  $\sigma \in \pi$  são ligantes, tendem a estabilizar a ligação química e, ao retirar elétrons desses orbitais, a ligação química é desestabilizada. Já os orbitais tipo  $\sigma^* \in \pi^*$  são antiligantes, e quando elétrons são promovidos para estes níveis desestabilizam a ligação química. Os níveis do contínuo possuem energia positiva e se encontram acima do nível de vácuo, cuja energia é assumida igual a zero.

As excitações de camadas internas e da valência tem um papel importante na fragmentação de moléculas. Tais excitações provocam perturbações que podem induzir à quebra seletiva de determinadas ligações químicas. Nos processos de ionização ou excitação do sistema em questão, um ou mais elétrons podem ser movidos para o contínuo ou podem ser encontrados em um estado eletrônico intermediário altamente excitado. Estados altamente excitados tem um tempo de vida de 3 a 10 femto segundos. Após esse tempo um rearranjo eletrônico leva a relaxamento molecular.

Na Figura 2.3 temos uma representação esquemática de algumas excitações eletrônicas e alguns processos de decaimento molecular. Na base da figura, temos um esquema simplificado dos níveis moleculares, apresentando orbitais do caroço e da valência ocupados e desocupados. Quando o fóton é absorvido pela molécula pode ocorrer uma excitação neutra  $(AB + h\nu \rightarrow AB^*)$  ou ionizante  $(AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^- \text{ ou } AB^{*+} + e^-)$ . Na excitação neutra a energia do fóton é suficiente para promover um elétron do caroço ou da valência para



Figura 2.2: Esquema dos níveis moleculares. Retirado da referência [?].

orbitais de maior energia deixando a molécula em um estado excitado. Se o fóton incidente tem energia igual ou maior do que o primeiro potencial de ionização da molécula um elétron do caroço ou da valência é arrancado da molécula formando um monocátion, no processo conhecido como excitação ionizante ou fotoionização. Moléculas excitadas podem decair por emissão radiativa ou não radioativa. A emissão não radioativa domina nos elementos leves, que são os principais componentes de moléculas orgânicas [?]. Para os elementos de interesse nesse trabalho (C, H, O, N) os decaimentos radiativos contribuem com menos de 3% da probabilidade total de decaimento [?], de modo que apresentamos apenas os decaimentos não radiativos de interesse no trabalho.

O primeiro esquema da Figura 2.3 representa uma excitação neutra em que um elétron do caroço é excitado para um nível mais energético, gerando uma vacância em um orbital do caroço que pode ser ocupada por um elétron de um nível mais energético durante o processo de relaxação molecular. Neste caso podem ocorrer dois processos de relaxação diferentes denominados de decaimento Auger espectador e decaimento Auger participador. No caso do decaimento Auger participador, o elétron excitado para o orbital da valência ao retornar para o orbital do caroço libera energia suficiente para que um elétron da camada de valência



Figura 2.3: Esquema das excitações eletrônicas e dos processos de decaimento. Adaptado da referência [?].

seja ejetado para o contínuo, ionizando a molécula. No processo, conhecido como Auger espectador, um elétron de um orbital da valência decai para a vacância no caroço e libera energia suficiente para que um outro elétron da valência seja ejetado para o continuo. Um processo possível, que não está representado na figura, é a excitação neutra pela promoção de um elétron da valência para um estado mais energético. Neste caso, no processo de relaxamento a molécula pode emitir um fóton ou ejetar um elétron da valência. Quando o elétron é ejetado denominamos este processo de autoionização da valência.

Na excitação ionizante um elétron da valência ou do caroço pode ser arrancado da molécula formando um monocátion. Se o elétron ejetado para o contínuo for do caroço, é possível que um segundo elétron da valência seja ejetado para o contínuo formando um dicátion, no processo conhecido como decaimento Auger normal. De maneira semelhante ao decaimento Auger espectador, um elétron de um orbital ocupado da valência decai para a vacância no orbital do caroço e libera energia suficiente para que um segundo elétron da valência seja ejetado para o contínuo.

Após o processo de excitação do caroço ou da valência, pode ocorrer o processo de quebra de ligação. O processo de fragmentação pode ocorrer em competição com o decaimento ou essencialmente após o processo de decaimento. No primeiro caso, o processo de quebra é chamado de dissociação ultrarrápida. Em geral, quando moléculas são excitadas por fótons com energia na faixa do ultravioleta de vácuo, as excitações ocorrem com elétrons da valência. Quando excitadas por fótons com energia na faixa dos raios-X moles as excitações ocorrem com elétrons do caroço. Em regiões de energia intermediárias, no limiar de dupla ionização, abaixo da ionização do caroço, outros mecanismos de dupla ionização podem ocorrer como o Shake Off, Two-Step 1 e Two-Step 2. Informações sobre esses mecanismos de ionização podem ser encontradas na referência [?].

Na próxima seção apresentamos a dinâmica de dissociação de íons duplamente carregados, ou seja, em que dois elétrons são arrancados da molécula quando esta é excitada no caroço. É possível estudar essa dinâmica de dissociação com a técnica de multicoincidência de elétrons e íons, que foi utilizada neste trabalho, para estudos da ionização do caroço.

# 2.5 Dinâmica de Dissociação de Íons Duplamente Carregados

Nesta seção, explicamos os fundamentos da dinâmica de dissociação de íons duplamente carregados que são coletados utilizando a espectroscopia de massa de coincidência entre um fotoelétron e dois fotoíons. Empregamos essa técnica no processo de dissociação do ácido fórmico duplamente deuterado excitado na borda K do oxigênio, que resulta na formação de íons duplamente carregados.

O método PEPIPICO foi proposto, simultaneamente, em 1986, por dois grupos ingleses Fransinsky *et al.* [?] e Eland *et al.* [?, ?]. O primeiro grupo considerou a fragmentação de íons duplamente carregados formado pela ionização de multifótons, enquanto o segundo grupo considerou tanto uma dupla ionização por um único fóton como uma ionização múltipla seguindo por impacto de elétron. A espectroscopia PEPIPICO nos permite extrair informações sobre a dinâmica de dissociação molecular. Ao absorver um fóton a molécula pode apenas ionizar, perdendo um ou mais elétrons, ou pode também dissociar, gerando dois ou mais fragmentos neutros e iônicos. Além disso o mecanismo de dissociação molecular pode ocorrer em uma ou mais etapa. Na equação (2.43), apresentamos um exemplo em que uma molécula M é duplamente ionizada após absorver um fóton com energia  $h\nu$ . Em seguida, o íon  $M^{2+}$  formado é dissociado em três corpos: dois fragmentos iônicos,  $M_1^+$  e  $M_2^+$ , e um fragmento neutro  $M_3$ , que são produzidos em uma única etapa.

$$M + h\nu \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$$
 (2.43)  
 $M^{2+} \rightarrow M_{1}^{+} + M_{2}^{+} + M_{3}$ 

Os processos de dissociação que ocorrem em uma, duas ou três etapas e que produzem dois, três ou quatro corpos são apresentados adiante. Com a técnica PEPIPICO determinamos os tempos de voo,  $t_1$  e  $t_2$ , dos dois íons que são produzidos em coincidência com o elétron e o número de vezes que estes íons são produzidos em coincidência (contagem de coincidência). Com esta técnica os fragmentos neutros não são coletados.

Quando uma molécula quebra em apenas dois fragmentos, os vetores momento linear desses fragmentos são anticorrelacionados: possuem o mesmo módulo, a mesma direção e sentidos opostos, quando observados do centro de massa do sistema. Essa anticorrelação ocorre devido à conservação do momento linear. Quando uma molécula quebra em três ou mais fragmentos, qualquer correlação entre os movimentos das partículas reflete o mecanismo da dissociação. Tais correlações são manifestadas na forma e inclinação dos picos da espectroscopia de massa por separação de cargas.

A forma de um pico é uma distribuição da intensidade em função das componentes dos momentos (ao longo do eixo de detecção do espectrômetro) de dois fragmentos iônicos de uma separação de cargas. As componentes dos momentos dos íons ao longo do eixo de detecção podem ser associadas ao tempo de voo dos íons. Embasados na forma dos espectros bidimensionais, em que apresentamos o tempo de voo de dois íons produzidos em coincidência  $(t_2, t_1)$  e usando como peso o número de vezes que cada evento em coincidência ocorre, podemos inferir qual foi o mecanismo de dissociação molecular, uma vez que os momentos iniciais dos fragmentos podem ser deduzidos da forma dos picos.

O caminho de fragmentação molecular pode ser aferido dos espectros  $(t_2, t_1)$  de diferen-



Figura 2.4: Simulação computacional Monte Carlo das formas dos espectros PEPIPICO associados a diferentes caminhos de fragmentação: (A) dissociação em dois corpos, (B) separação atrasada de cargas, (C) decaimento secundário, na figura superior o íon produzido é o fragmento mais leve e na figura inferior o íon produzido é o fragmento mais pesado, (D) dissociação simultânea rápida, com o momento do fragmento não detectado perpendicular (figura superior) ou paralelo (figura inferior) à direção de separação dos íons. Figura retirada da referência [?].

tes maneiras. Eland afere o mecanismo de dissociação molecular pela análise qualitativa do contorno da figura formada nestes espectros. No trabalho publicado em 1991, Eland apresenta e analisa diversas figuras que foram obtidas por simulação computacional de processos específicos utilizando o método Monte Carlo [?], Figura 2.4. Simon *et al.*, na referência [?], obtêm, de maneira analítica, a forma das diferentes figuras associadas aos mecanismos de dissociação molecular e determinam qual deve ser o contorno das figuras, bem como as suas inclinações e larguras nos espectros  $(t_2, t_1)$ . Já Lavollée e Bergeron propõem um método embasado em mudanças das variáveis  $t_2$  e  $t_1$  [?]. Diferentes mudanças de variáveis são relacionadas a diferentes caminhos de dissociação molecular. A mudança de variávei associada ao caminho de fragmentação seguido pela molécula transforma a figura do espectro  $(t_2, t_1)$ em um retângulo ou quadrado, com as novas variáveis adotadas. Os dois últimos trabalhos levam em consideração a conservação do momento linear e da energia nas diferentes etapas dos processos de fragmentação.

Apresentamos uma maneira de inferir os caminhos de fragmentação molecular utilizamos a análise qualitativa proposta por Eland e a análise quantitativa das inclinações das figuras proposta por Simon e colaboradores. Nesta seção, fazemos uma compilação dos trabalhos citados no parágrafo anterior, apresentando, principalmente, o tratamento proposto por Simon *et al.* na referência [?].

## 2.5.1 Dissociação em dois corpos

A dissociação em dois corpos ocorre em uma etapa. O íon duplamente carregado origina dois novos íons e nenhum fragmento neutro, como se segue.

$$AB^{2+} \rightarrow A^+ + B^+ \tag{2.44}$$

Se a velocidade térmica do íon  $AB^{2+}$  antes da dissociação não for considerada, os momentos lineares do fragmentos  $A^+$  e  $B^+$  serão anticorrelacionados:  $\mathbf{p}_A = -\mathbf{p}_B$ . Em condições de focalização espacial do espectrômetro <sup>1</sup>, o tempo de voo t de um íon formado com momento linear inicial  $\mathbf{p}$ , em primeira ordem, é dado por

$$t = t^0 + \frac{kp_{//}}{E}$$
(2.45)

onde  $t^0$  é o tempo de voo de um íon partindo do repouso, k é uma constante que depende da geometria do espectrômetro,  $p_{//}$  é a projeção do momento linear inicial ao longo do eixo do detector e E é o módulo do campo elétrico aplicado na região de extração do íon.

No espectro PEPIPICO, dispomos os tempos de voo,  $(t_2, t_1)$ , dos dois íons produzidos em coincidência, que podem ser escritos, de acordo com a equação (2.45), como

$$t_1 = t_1^0 + \frac{kp_{//}}{E} \tag{2.46}$$

$$t_2 = t_2^0 - \frac{kp_{//}}{E} \tag{2.47}$$

Devido à anticorrelação dos momentos dos íons, se desconsiderarmos a parte constante dessa equação,  $t^0$ , que apenas muda a origem do pico, obtemos  $t_2 = -t_1$ . Isto resulta, no espectro PEPIPICO, em uma figura de uma barra estreita, orientada à 45°, com inclinação -1. Tal processo está indicado como caso A na Figura 2.4. O seu comprimento reflete a energia cinética liberada na dissociação e, de acordo com as simulações Monte Carlo, as suas extremidade devem ter uma inclinação definida, mas raramente essas inclinações são visualizadas. A lar-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>A focalização espacial faz com que íons que possuam a mesma razão massa carga e a mesma energia cinética, mas são formados em diferentes posições no espectrômento tenham mesmo tempo de voo.

gura da barra reflete o movimento aleatório da molécula mãe antes da ionização e, também, está relacionada com fatores experimentais (resolução temporal, campos inomogênios, etc). Segundo o método proposto por Lavollée e Bergeron, as mudanças de variáveis  $t'_2 = t_2 - t_1$ e  $t'_1 = t_2 + t_1$  transformam a barra estreita orientada à 45° em uma barra horizontal.

Esta forma é normalmente vista para quebra de íons pai em dois fragmentos, mas pode também aparecer em reação de três corpos liberando um fragmento neutro leve, que possui momento linear pequeno. Neste caso, a inclinação será aproximadamente -1.

### 2.5.2 Dissociação em três corpos

Estudamos aqui processos em que duas ligações químicas são quebradas, gerando sempre um fragmento neutro e dois iônicos. Uma questão que queremos responder utilizando os espectros PEPIPICO é sobre a sequência ou simultaneidade das quebras destas duas ligações, que podem ocorrer de acordo com os seguintes mecanismos de dissociação: separação atrasada de cargas, decaimento secundário e dissociação simultânea.

No desenvolvimento a ser apresentado, consideramos que as escalas de tempo das etapas dos processos de dissociação são grandes o suficiente, para que as energias de dissociação possam ser definidas e para que a conservação do momento linear possa ser aplicada em cada passo.

#### Separação atrasada de cargas

O mecanismo de separação atrasada de cargas, em que três partículas são produzidas em um processo de dissociação em duas etapas, após ocorrer a formação do dicátion  $ABC^{2+}$ , é apresentado a seguir:

$$ABC^{2+} \rightarrow A + BC^{2+}$$

$$BC^{2+} \rightarrow B^{+} + C^{+}$$

$$(2.48)$$

Na primeira etapa, o dicátion é dissociado, formando um fragmento neutro A e um íon também duplamente carregado,  $BC^{2+}$ . Este processo é denominado separação atrasada de cargas, porque apenas na segunda etapa o íon  $BC^{2+}$  é dissociado formando os íons com carga unitária,  $B^+$  e  $C^+$ , que são detectados experimentalmente.

Consideramos que a velocidade térmica do dicátion  $ABC^{2+}$  antes da dissociação é desprezível. Sejam  $\mathbf{p}_A$ ,  $\mathbf{p}_B^+ \in \mathbf{p}_C^+$  os momentos lineares, no referencial do laboratório, dos respectivos fragmentos moleculares  $A, B^+ \in C^+$  após a dissociação. Se  $U_1$  é a energia cinética liberada na primeira dissociação e  $\mathbf{p}_{BC^{2+}}$  é o momento linear do íon  $BC^{2+}$  no referencial do laboratório, de acordo com a lei da conservação da energia, podemos escrever

$$U_1 = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_{BC^{2+}}^2}{2(m_{B^+} + m_{C^+})}$$
(2.49)

onde  $m_A$  é a massa do fragmento neutro e  $m_{B^+} + m_{C^+}$  é a massa do íon  $BC^{2+}$ .

Nesta etapa do processo temos uma separação de carga do íon duplamente carregado  $ABC^{2+}$  em dois corpos,  $A \in BC^{2+}$  logo os momentos desses fragmentos são anticorrelacionados. Considerando que  $\mathbf{p}_A = \mathbf{p}$  e que  $\mathbf{p}_{BC^{2+}} = -\mathbf{p}$  e substituindo os respectivos módulos na equação (2.49), obtemos

$$p^{2} = \frac{2U_{1}m_{A}(m_{B^{+}} + m_{C^{+}})}{m_{A} + m_{B^{+}} + m_{C^{+}}}$$
(2.50)

De maneira similar, consideramos que  $\mathbf{p}'_{B^+} = \mathbf{q}$  é o momento linear do íon  $B^+$  no referencial do íon  $BC^{2+}$ , que possui velocidade  $\mathbf{v}$ . Chamamos o referencial fixo em  $BC^{2+}$  de referencial do íon. Como o íon  $BC^{2+}$  é dissociado em dois corpos, o momento linear do fragmento  $C^+$ , no referencial do íon deve ser  $-\mathbf{q}$ . Considerando a equação da conservação da energia para a segunda dissociação,  $U_2 = \frac{p'_{B^+}}{2m_{B^+}} + \frac{p'_{C^+}}{2m_{C^+}}$  e considerando a anticorrelação dos momentos lineares, obtemos

$$q^2 = \frac{2U_2 m_{B^+} m_{C^+}}{m_{B^+} + m_{C^+}} \tag{2.51}$$

Logo, verificamos que o módulo dos momentos lineares dos fragmentos gerados (p e q) dependem das massas dos fragmentos e das energias cinéticas liberadas nas duas etapas do processo de dissociação.

Como o íon  $BC^{2+}$  e, consequentemente, o referencial fixo no íon se movem com velocidade **v**, o momento linear de  $BC^{2+}$  (-**p**), no referencial do laboratório pode ser escrito como  $-\mathbf{p} = (m_{B^+} + m_{C^+})\mathbf{v}$ , ou seja,

$$\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{p}}{m_{B^+} + m_{C^+}} \tag{2.52}$$

Sejam  $\mathbf{v}_{B^+}'$  e  $\mathbf{v}_{C^+}'$  as respectivas velocidades de  $B^+$  e  $C^+$  no referencial do íon, que, em

função dos momentos, podem ser escritas como

$$\mathbf{v}_{B^+}' = \frac{\mathbf{q}}{m_{B^+}}$$

$$\mathbf{v}_{C^+}' = -\frac{\mathbf{q}}{m_{C^+}}$$

$$(2.53)$$

No referencial do laboratório as velocidades dos íons B<sup>+</sup> e C<sup>+</sup> são, respectivamente,

$$\mathbf{v}_{B^+} = \mathbf{v} + \mathbf{v}'_{B^+}$$

$$\mathbf{v}_{C^+} = \mathbf{v} + \mathbf{v}'_{C^+}$$

$$(2.54)$$

Substituido as equações (2.52) e (2.53) nas equações (2.54), obtemos,

$$\mathbf{v}_{B^{+}} = -\frac{\mathbf{p}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}} + \frac{\mathbf{q}}{m_{B^{+}}}$$

$$\mathbf{v}_{C^{+}} = -\frac{\mathbf{p}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}} - \frac{\mathbf{q}}{m_{C^{+}}}$$
(2.55)

Se escrevermos as velocidades acima, em função dos momentos lineares no referencial do laboratório, ou seja  $\mathbf{p}_{B^+} = \mathbf{m}_{B^+} \mathbf{v}_{B^+} e \mathbf{p}_{C^+} = \mathbf{m}_{C^+} \mathbf{v}_{C^+}$ , obtemos

$$\mathbf{p}_{B^{+}} = -\frac{m_{B^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}} \mathbf{p} + \mathbf{q}$$

$$\mathbf{p}_{C^{+}} = -\frac{m_{C^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}} \mathbf{p} - \mathbf{q}$$

$$\mathbf{p}_{A} = \mathbf{p}$$
(2.56)

Na Figura 2.5, mostramos um esquema dos momentos lineares dos fragmentos produzidos neste processo, em ambos referenciais. Introduzimos também dois ângulos de interesse:  $\alpha$ , o ângulo entre os momentos lineares dos íons  $B^+$  e  $C^+$  no referencial do laboratório e  $\gamma$ , o ângulo entre o momento linear de  $BC^{2+}$  antes de dissociar  $(-\mathbf{p})$  e o momento linear do íon  $B^+$  no referencial do íon ( $\mathbf{q}$ ). O ângulo  $\gamma$  mede a rotação do eixo  $BC^{2+}$  antes de ocorrer a segunda dissociação. A interpretação é que o fragmento neutro A é ejetado primeiro, deixando  $BC^{2+}$  que gira antes de dissociar em dois íons. No caso geral este ângulo não é um parâmetro fixo, mas pode ter uma distribuição de densidade.

Os módulos dos momentos  $\mathbf{p}_{B^+}$  e  $\mathbf{p}_{C^+}$  podem ser escritos explicitamente em função de



Figura 2.5: Definição dos ângulos e momentos cinéticos para o mecanismo de separação atrasada de cargas.

 $\gamma$ . Basta utilizar as equações (2.56), para obter os produtos escalares  $\mathbf{p}_{B^+} \cdot \mathbf{p}_{B^+} \in \mathbf{p}_{C^+} \cdot \mathbf{p}_{C^+}$ ,

$$p_{B^{+}}^{2} = q^{2} + \left(\frac{m_{B^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}}p\right)^{2} + 2\frac{m_{B^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}}pq\cos\gamma$$

$$p_{C^{+}}^{2} = q^{2} + \left(\frac{m_{C^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}}p\right)^{2} - 2\frac{m_{C^{+}}}{m_{B^{+}} + m_{C^{+}}}pq\cos\gamma$$

$$(2.57)$$

As variáveis  $\mathbf{p} \in \mathbf{q}$ , não têm importância direta para o gráfico PEPIPICO. Estamos interessados em obter  $t_1 \in t_2$ , que estão relacionados com as projeções de  $\mathbf{p}_{B^+} \in \mathbf{p}_{C^+}$  ao longo da direção de detecção, como vimos nas equações (2.48). Uma vez que o momento linear é conservado, temos que  $\mathbf{p}_A + \mathbf{p}_{B^+} + \mathbf{p}_{C^+} = 0$ . Os três fragmentos produzidos na dissociação molecular definem um plano, os seus momentos lineares formam um triângulo neste plano, como mostra a Figura 2.6.



Figura 2.6: Orientação do plano de dissociação do mecanismo de separação atrasada de cargas.

A orientação desse triângulo em relação ao eixo de detecção é dada pelos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ , onde  $\theta$  ( $0 < \theta < \pi$ ) é o ângulo entre a normal ao plano dos três fragmentos (eixo N) e a direção de detecção, e  $\varphi$  ( $0 < \varphi < 2\pi$ ) é o ângulo de rotação do triângulo em torno da normal e é medido entre  $\mathbf{p}_2$  e a projeção do eixo do detector ao longo do plano formado pelos fragmentos. Como definido anteriormente,  $\alpha$  é o ângulo entre os momentos lineares dos íons  $B^+$  e  $C^+$  no referencial do laboratório, que deve variar entre os limites 0 e  $2\pi$  para representar todas as possíveis posições das partículas. As projeções dos momentos lineares dos íons ao longo do eixo de detecção são

$$p_{B_{//}^+} = p_{B^+} \cos \varphi \sin \theta$$

$$p_{C^+} = p_{C^+} \cos(\alpha - \varphi) \sin \theta$$
(2.58)

Como vimos na equação (2.45), em primeira ordem, os tempos de voo  $t_2$  e  $t_1$  são proporcionais a  $p_{//B^+}$  e  $p_{//C^+}$ , respectivamente. Se considerarmos que cada pico de dupla coincidência está centrado no ponto  $(t_2^0, t_1^0)$  e que a unidade no eixo do tempo é k/E, podemos reescrever as equações (2.48) para o tempo de voo de ambos íons como

$$t_{2} = p_{B^{+}} \cos \varphi \sin \theta$$

$$t_{1} = p_{C^{+}} \cos(\alpha - \varphi) \sin \theta$$
(2.59)

Estas duas equações definem uma representação paramétrica de várias elipses. Para uma dado processo de dissociação  $(U_1, U_2 \in \gamma \text{ são fixos}), p_{B^+} \in p_{C^+}$  são dados pelas equações (2.57) e o espectro  $(t_2, t_1)$  é um conjunto de elipses homotéticas descritas pela variação de  $\varphi$ . O tamanho da elipse é dado pela escolha de  $\theta$ . Quando  $\theta = 0$  (direção perpendicular ao eixo de detecção), a elipse se reduz a um ponto, que corresponde a partículas partindo do repouso  $(t_1^0, t_2^0)$ . Quando  $\theta = 90^\circ$  (ejeção ao longo do eixo de detecção), o gráfico é uma elipse de tamanho máximo. Devido a orientação inicial aleatória das moléculas antes da ionização,  $\theta$  pode ter qualquer valor entre 0 e 90°, o que significa que a figura  $t_2$  por  $t_1$  é uma elipse preenchida, cujo tamanho é dado pela energia cinética liberada. Por simplicidade, apenas dicutiremos o contorno externo das elipses preenchidas.

O ponto de interesse é obter a figura final do espectro  $(t_2,t_1)$  em função do parâmetro  $\gamma$ . Na Figura 2.7, mostramos espectros  $(t_1, t_2)$ , para diferentes ângulos de dissociação  $\gamma$ . O efeito da rotação  $\gamma$  antes da dissociação de  $BC^{2+}$  é girar a elipse. Se o íon  $BC^{2+}$  tem tempo para rotacionar inúmeras vezes antes de dissociar, o ângulo  $\gamma$  tem qualquer valor aleatório entre 0 e 180° e o resultado é que a figura no espectro  $(t_2, t_1)$  é um paralelogramo com orientação e tamanho bem definidos, como mostra a Figura 2.7.



Figura 2.7: Paralelogramo obtido depois do processo de separação atrasada de cargas, para diferentes valores de  $\gamma$ . Figura adaptada da referência [?]

As inclinações dos lados do paralelogramo,  $a \in b$ , e os seus comprimentos,  $L \in l$ , são dados por

$$\alpha = -1 \tag{2.60}$$

$$\beta = \frac{m_{C^+}}{m_{B^+}} \tag{2.61}$$

$$l = p \tag{2.62}$$

$$L = \sqrt{\frac{m_{B^+}^2 + m_{C^+}^2}{m_{B^+} + m_{C^+}}}q \qquad (2.63)$$

Desta maneira, deduzimos que no caso da separação atrasada de cargas, a figura esperada é um paralelogramo com inclinação -1, cujo tamanho mede a energia cinética liberada em cada etapa da dissociação. A inclinação -1 corresponde à anticorrelação dos dois íons  $B^+$  e  $C^+$ , enquanto a inclinação  $\frac{m_{C^+}}{m_{B^+}}$  corresponde à energia liberada na segunda dissociação,

combinada com a rotação do dicátion antes da segunda dissociação. A figura relacionada a este processo, obtida analiticamente por Simon *et al.* [?] é a mesma figura obtida por Eland [?] usando simulação Monte Carlo para reproduzir o espectro PEPIPICO, e está representada pictoricamente na forma B da Figura 2.4.

Lavollée e Bergeron demonstraram que a transformação nas variáveis reduzidas  $x = t_1 + t_2$ e  $y = \frac{m_{C^+} t_1 - m_{B^+} t_2}{m_{B^+} + m_{C^+}}$  converte a figura no gráfico  $(t_2, t_1)$  em um retângulo cujos comprimentos são respectivamente os módulos dos vetores  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{q}$  e são orientados paralelamente aos eixos X e Y. Assim para medir p e q temos apenas que usar as variáveis reduzidas.

#### Decaimento secundário

O mecanismo seguido no decaimento secundário difere do mecanismo de separação atrasada de cargas, pois dois monocátions são formados na primeira etapa deste processo, em que o dicátion  $ABC^{2+}$  dissocia em dois íons com carga unitária cada um,  $B^+$  e  $AC^+$ . Este último dissocia novamente em um fragmento neutro, A, e um novo cátion,  $C^+$ . Tal mecanismo é descrito abaixo:

$$ABC^{2+} \rightarrow B^{+} + AC^{+}$$

$$AC^{+} \rightarrow A + C^{+}$$

$$(2.64)$$

Consideramos que a velocidade térmica do dicátion  $ABC^{2+}$  antes da dissociação é desprezível. As partículas detectadas experimentalmente são os íons  $B^+$  e  $C^+$ , cujos respectivos momentos lineares, no referencial do laboratório, são  $\mathbf{p}_{B^+}$  e  $\mathbf{p}_{C^+}$ . O fragmento neutro A, que possui momento linear  $\mathbf{p}_A$ , também no referencial do laboratório, não é detectado. O diagrama dos momentos lineares deste mecanismo de dissociação é apresentado na Figura 2.8. Novamente, para que as duas etapas sejam independente, assumimos que a segunda dissociação ocorre fora da zona de interação Coulombiana e, em particular, quando  $AC^+$ gira livremente.

A modelagem matemática deste processo é muito similar à do processo de separação atrasada de cargas. A diferença está na troca da ordem de produção dos fragmentos, o neutro A é ejetado apenas no segundo passo do processo de dissociação, sendo que no primeiro, é ejetado um dos íons detectados  $B^+$ . Faremos um procedimento matemático análogo ao adotado no processo de separação atrasada de cargas. Queremos determinar  $\mathbf{p}_A$ ,  $\mathbf{p}_{B^+}$  e  $\mathbf{p}_{C^+}$ , em função de  $\mathbf{p} \in \mathbf{q}$  e, em seguida, determinar as projeções dos momentos lineares das



Figura 2.8: Definição dos ângulos e momentos cinéticos para o mecanismo de decaimento secundário.

partículas detectadas ao longo de eixo de detecção  $\mathbf{p}_{B_{//}^+}$  e  $\mathbf{p}_{C_{//}^+}$ 

Seja  $\mathbf{p}_{B^+} = \mathbf{p}$  o momento linear do íon  $B^+$  no referencial do laboratório. Logo, nesse referencial,  $\mathbf{p}_{AC^+} = -\mathbf{p}$ . Se considerarmos que  $\mathbf{p}'_{C^+} = \mathbf{q}$ , é o momento linear do fragmento  $C^+$  no referencial do íon  $AC^+$ , então, nesse referencial, o momento linear do fragmento neutro, A, é  $\mathbf{p}'_A = -\mathbf{q}$ . Utilizando estas relações e as equações da conservação da energia na primeira e na segunda etapa do processo de dissociação,  $U_1 = \frac{p_{B^+}^2}{2m_{B^+}} + \frac{p_{AC^+}^2}{2(m_A + m_{C^+})}$  e  $U_2 = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_{C^+}^2}{2m_{C^+}}$ , obtemos

$$p^{2} = \frac{2U_{1}m_{B}^{+}(m_{C}^{+} + m_{A})}{m_{B}^{+} + m_{C}^{+} + m_{A}}$$

$$q^{2} = \frac{U_{2}m_{C}^{+}m_{A}}{m_{C}^{+} + m_{A}}$$

$$(2.65)$$

onde verificamos a dependência dos momentos lineares  $p \in q$  com as massas dos fragmentos e a energia cinética liberada nas etapas do processo de fragmentação.

No referencial do laboratório, a velocidade do fragmento neutro Ae do íon $C^+$ são respectivamente

$$\mathbf{v}_{A} = \mathbf{v} + \mathbf{v}'_{A}$$

$$\mathbf{v}_{C^{+}} = \mathbf{v} + \mathbf{v}'_{C^{+}}$$

$$(2.66)$$

em que  $\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{p}}{m_A + m_{C^+}}$  é a velocidade do íon  $AC^+$  e, consequentemente,  $\mathbf{v}'_{C^+} = \frac{\mathbf{q}}{m_{C^+}}$  e

 $\mathbf{v}'_A = -\frac{\mathbf{q}}{m_A}$  são as velocidades de  $A \in C^+$  no referencial do íon. Assim, as relações que definem os vetores  $\mathbf{p}_A$ ,  $\mathbf{p}_{B^+} \in \mathbf{p}_{C^+}$ , sendo os dois últimos os momentos lineares dos íons detectados, são

$$\mathbf{p}_{A} = -\mathbf{q} - \frac{m_{A}}{m_{A} + m_{C^{+}}} \mathbf{p}$$

$$\mathbf{p}_{B^{+}} = \mathbf{p}$$

$$\mathbf{p}_{C^{+}} = \mathbf{q} - \frac{m_{C^{+}}}{m_{A} + m_{C^{+}}} \mathbf{p}$$
(2.67)

Os momentos lineares das partículas detectadas podem ser escritos explicitamente em função de  $\gamma$ .



Figura 2.9: Orientação do plano de dissociação para o mecanismo de decaimento secundário.

Lembrando que  $\alpha$  é o angulo entre os momentos lineares, no referencial do laboratório, dos íons que são detectados, como podemos verificar na Figura 2.8 ou na Figura 2.9, em que mostramos os momentos lineares dos três fragmentos produzidos na dissociação molecular. As projeções desse momentos lineares ao longo do eixo de detecção são

$$p_{B_{//}^+} = p_{B^+} \cos \varphi \sin \theta$$

$$p_{C_{//}^+} = p_{C^+} \cos(\alpha - \varphi) \sin \theta$$
(2.69)

Assim como no processo de separação atrasada de cargas, os tempos de vo<br/>o $t_2$  e  $t_1$ são proporcionais <br/>a $p_{B_{//}^+}$  e  $p_{C_{//}^+}$ e estas duas equações definem uma representação paramétrica

de várias elipses. O que difere esses dois processos são os momentos lineares das partículas detectadas, equação (2.68) no caso do decaimento secundário. Logo, quando este processo de fragmentação ocorre, a figura formada no espectro  $(t_2, t_1)$  é também um paralelogramo, mas com um dos dois lados paralelos vertical ou horizontal, dependendo se a partícula mais pesada é  $B^+$  ou  $C^+$ . Similarmente o outro lado do paralelogramo possui inclinação  $-\frac{m_{C^+}}{m_A+m_{C^+}}$  ou  $-\frac{m_A+m_{C^+}}{m_{C^+}}$  dependendo se o íon mais pesado é  $B^+$  ou  $C^+$ . Este mecanismo está explicitado pictoricamente no desenho C da Figura 2.4. As mudanças de variáveis  $X = t_2$  e  $Y = t_1 + \frac{m_A}{m_A+m_{C^+}}t_2$  transformam o espectro PEPIPICO em um retângulo, se  $m_B^+ > m_C^+$ , cujos comprimentos são respectivamente iguais a  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{q}$ .

#### Dissociação simultânea rápida

Neste processo a dissociação pode acorrer tão rápida, que qualquer íon intermediário não tem tempo suficiente para rodar antes de dissociar. Os momentos dos três fragmentos devem ser angularmente correlacionados, e podem resultar em formas de picos complexos. Como a distribuição de momento linear entre as três partículas não é necessariamente única, a figura no espectro PEPIPICO resultará em um pico ovoide, especialmente se os momentos não estão alinhados. Se o fragmento não detectado é ejetado com um ângulo significante ao longo da linha que conecta os dois íons observados, a forma do pico será ovoide. Combinações admissíveis da magnitude e orientação do vetor podem produzir picos com qualquer inclinação. Picos dessa forma são encontrados muito frequentemente quando todos os três fragmentos são carregados, mas apenas dois íons são detectados. É menos comum o momento do fragmento não detectado ser grande o suficiente para obter uma forma ovoide pronunciada. O mecanismo de dissociação deste processo é

$$ABC^{2+} \rightarrow A + B^+ + C^+ \tag{2.70}$$

Se os três fragmentos movem-se colinearmente depois da dissociação mas o fragmento não detectado possui uma significativa distribuição de momento, um pico em forma de leque de inclinação arbitrária deve ser visto. Essas duas formas são explicitadas nos exemplos D da Figura 2.4.

### 2.5.3 Dissociação em quatro corpos

Apresentamos agora os processos de dissociação que resultam na fragmentação da molécula em quatro corpos: dois cátions e dois neutros. De maneira análoga ao que fizemos para os processos de dissociação em três corpos, iremos discutir as formas das figuras nos espectros  $(t_2, t_1)$  associadas aos diferentes processos de dissociação em quatro corpos: separação atrasada de cargas, decaimento secundário, decaimento secundário após separação atrasada de cargas, decaimento secundário em competição e dissociação simultânea.

#### Separação atrasada de cargas

O mecanismo de separação atrasada de cargas, que gera quatro corpos, em três passos diferentes é apresentado a seguir:

$$ABCD^{2+} \rightarrow ABC^{2+} + D$$

$$ABC^{2+} \rightarrow BC^{2+} + A$$

$$BC^{2+} \rightarrow B^{+} + C^{+}$$

$$(2.71)$$

Neste processo, os íons detectados experimentalmente,  $B^+$  e  $C^+$ , são gerados no último passo. No primeiro, o dicátion dissocia em um fragmento neutro, D, e em um novo dicátion  $ABC^{2+}$ . Este, por sua vez no segundo passo, dissocia novamente em um novo fragmento neutro A e um novo dicátion  $BC^{2+}$ . Este último, no terceiro passo, se dissocia formando os íons que são detectados  $B^+$  e  $C^+$ .

Este processo não pode ser distinguido de um outro, em dois passos, em que o fragmento neutro AD é formado no primeiro passo,  $ABCD^{2+} \rightarrow BC^{2+} + AD$ . Logo, assim como na separação atrasada de cargas, em que o dicátion é dissociado em três corpos e em dois passos a figura formada no espectro PEPIPICO deve ser um paralelogramo, com inclinação -1.

#### Decaimento secundário

No processo de decaimento secundário, resultando em quatro fragmentos, o dicátion dissocia, no primeiro passo, em dois monocátions  $ACD^+$  e  $B^+$ . Um dos monocátions produzidos,  $ACD^+$ , no segundo passo, dissocia em um fragmento neutro, D, e um novo íon,  $AC^+$ , que no terceiro passo sofre nova dissociação em  $A \in C^+$ . Os íons detectado experimentalmente são  $B^+ \in C^+$ , que são produzidos, respectivamente, nas primeira e terceira etapas, a seguir:

$$ABCD^{2+} \rightarrow ACD^{+} + B^{+}$$

$$ACD^{+} \rightarrow AC^{+} + D \qquad (2.72)$$

$$AC^{+} \rightarrow A + C^{+}$$

Este processo corresponde exatamente ao decaimento secundário em três corpos com a perda de AD ao invés de A. Assim a forma do pico associado é um paralelogramo com lado horizontal ou vertical e inclinação igual a, respectivamente  $-\frac{m_{C^+}}{m_A+m_{C^+}+m_D}$  ou  $-\frac{m_A+m_{C^+}+m_D}{m_{C^+}}$ quando  $B^+$  ou  $C^+$  é o íon mais pesado.

#### Decaimento secundário após separação atrasada de cargas

Neste processo, no primeiro passo é produzido um momento linear isotrópico para uma molécula triatômica duplamente ionizada, que dissocia seguindo um decaimento secundário.

$$ABCD^{2+} \rightarrow ABC^{2+} + D$$

$$ABC^{2+} \rightarrow AB^{+} + C^{+}$$

$$AB^{+} \rightarrow A + B^{+}$$

$$(2.73)$$

Então, como para o decaimento secundário em três corpos, a forma do pico é um paralelogramo com um lado horizontal ou vertical e uma inclinação igual a  $-\frac{m_{B^+}}{m_A+m_{B^+}}$  ou  $-\frac{m_A+m_{B^+}}{m_{B^+}}$ para  $B^+$  ou  $C^+$  mais pesado. Para este mecanismo, podemos afirmar que a dissociação ocorre em três passos diferentes, o que não é o caso dos dois processos anteriores.

#### Decaimento secundário em competição

No primeiro passo do processo de decaimento secundário em competição, o dicátion dissocia em dois cátions  $AB^+ e CD^+$ . Em seguida, ambos cátions irão se dissociar formando, cada um, um fragmento neutro e um iônico, o qual será detectado experimentalmente.

$$ABCD^{2+} \rightarrow AB^{+} + CD^{+}$$

$$AB^{+} \rightarrow A + B^{+}$$

$$CD^{+} \rightarrow C^{+} + D$$

$$(2.74)$$

Se desprezarmos a energia cinética liberada na ejeção do neutro, obtemos diretamente que a forma do pico associado é um paralelogramo com inclinação igual a  $-\frac{\frac{m_{B^+}}{m_A+m_{B^+}}}{\frac{m_{C^+}}{m_{C^+}+m_D}}$  ou  $-\frac{\frac{m_{C^+}}{m_A+m_{B^+}}}{\frac{m_A+m_{B^+}}{m_A+m_{B^+}}}$  para  $B^+$  ou  $C^+$  mais pesado. O processo certamente ocorre em três passos diferentes. Neste caso temos a certeza que A e D não são quimicamente ligados.

#### Dissociação simultânea

Na dissociação simultânea supomos que o dicátion é dissociado, em uma única etapa, em dois fragmentos neutros e dois iônicos, como se segue:

$$ABCD^{2+} \rightarrow A + B^+ + C^+ + D \tag{2.75}$$

A ocorrência deste processo é improvável, mas a quebra da ligação química pode ser tão rápida que, experimentalmente, não podemos distinguir os diferentes passos. Uma outra razão pode ser também devido ao fato que a dissociação é tão rápida que as quatro partículas ainda estão interagindo durante a quebra da ligação. A figura de coincidência no espectro PEPIPICO deve apresentar uma forma ovoide.

# Capítulo 3

# Metodologia Experimental

Toda a parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas, São Paulo. Utilizamos um espectrômetro de massa por tempo de voo, associado às técnicas espectroscópicas PEPICO e PEPIPICO, para coletar íons resultantes da fragmentação molecular por impactos de fótons provenientes da radiação síncrotron. As moléculas foram excitadas em duas regiões de energia: na valência e no coroço. As medidas da valência foram realizadas na linha de luz D05A:TGM e as medidas de caroço na D08A:SGM. Ambas linhas foram acopladas a um espectrômetro de massa por tempo de voo.

Este capítulo é reservado para a descrição da metodologia experimental empregada neste trabalho, que inclui a radiação síncrotron, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, as linhas de luz TGM e SGM, a espectroscopia de massa por tempo de voo, bem como as características do espectrômetro utilizado e as correções dos espectros de coincidência. Será feita uma análise mais detalhada da metodologia experimental associada à fragmentação na região do caroço: a técnica de dupla coincidência PEPIPICO e as correções utilizada nos espectros. Alguns itens que já foram abordados previamente na dissertação de mestrado, "Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência" [?], de minha autoria, serão tratados de maneira sucinta, como, por exemplo, as características da radiação síncrotron, a técnica de coincidência simples PEPICO, as equações de tempo de voo e os espectros de coincidência simples.

## 3.1 LNLS

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron<sup>1</sup>(LNLS), situado em Campinas-SP e inaugurado em 1994, foi o primeiro laboratório a fornecer radiação síncrotron no hemisfério sul. Atualmente o LNLS é um dos quatro laboratórios que compõe o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais<sup>2</sup> (CNPEM), conjuntamente com o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), o Laboratório Nacional de Biociências (LNBio) e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

A luz síncrotron é a radiação eletromagnética que é emitida quando partículas carregadas são aceleradas à 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 da partícula ou repor a energia dissipada na forma de radiação síncrotron. A primeira observação dessa radiação foi feita em 1947, e em meados dos anos 60, começou a ser usada como fonte para pesquisa [?].

Algumas características da radiação síncrotron, tornam o uso dessa fonte de radiação vantajosa para estudar o comportamento, as características e a composição de átomos e moléculas. Ela abrange uma ampla faixa contínua do espectro eletromagnético, dos raios X até o infra vermelho, com alta intensidade, alto brilho, alto poder de penetração, alta estabilidade, emissão focalizada no plano da órbita dos elétrons e alto grau de polarização: linear no plano da órbita e elíptica fora do plano da órbita dos elétrons. A alta intensidade e brilho faz com que um grande número de fótons cheguem até as amostras, o que torna possível analisar amostras mais diluídas e de maneira mais rápida quando comparadas com outras fonte de radiação como as lâmpadas de ultravioleta. As características de interesse da radiação síncroton estão relacionadas com a trajetória e o movimento das cargas. As equações que caracterizam essa radiação podem ser obtidas pela descrição da eletrodinâmica clássica de uma carga em movimento, com velocidade próxima à da luz, submetida a campos elétrico e magnético [?].

O número total de fótons emitidos é proporcional à potência total irradiada por um elétron, dada pela seguinte equação

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \beta^4 \gamma^4 \tag{3.1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>http://lnls.cnpem.br/

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>http://www.cnpem.br/

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 o fator de Lorentz e  $\beta = \frac{v}{c}$ . Como a potência emitida depende do fator  $\gamma^4$ , ela cresce com a 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 um cone estreito, tangente à trajetória dos elétrons, cujo ângulo de abertura é inversamente proporcional à energia dos elétrons (E)

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \sim \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E} \tag{3.2}$$

onde  $m_0$  é a massa de repouso dos elétrons. O feixe obtido no LNLS possui aproximadamente 1 mm de largura e 0,1 mm de altura. A demonstração das equações (3.1) e (3.2), foi feita de maneira detalhada, partindo da força de Lorentz na referência [?].

Para produzir e conduzir a radiação síncrotron até a região de interação com a amostra, o LNLS dispõe de um sistema de injeção de elétrons, um anel de armazenamento de elétrons de segunda geração e de linhas de luz. O sistema de injeção é composto por um canhão de elétrons, que produz uma corrente eletrônica por efeito termiônico, um acelerador linear de elétrons de 18 m de comprimento (LINAC<sup>3</sup>) 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, por sua vez, acelera os elétrons provenientes do LINAC, para energias de 500 MeV e injeta esses elétrons no anel de armazenamento. Neste, durante o preocesso de injeção, os elétrons são inicialmente acelerados até atingir 1,37 GeV, a energia de operação do anel de armazenamento.

O anel de armazenamento possui 29,7 m 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 até 1,37 GeV é responsável por repor a energia perdida na forma de Radiação Síncrotron. A fonte de luz do LNLS é uma máquina de segunda geração, pois a maioria das linhas de luz utilizam a radiação síncrotron emitida no dipolos. Entretanto, a linha de luz PGM <sup>4</sup>, utiliza a radiação emitida por um ondulador EPU <sup>5</sup>. A corrente típica de trabalho, após a injeção é da ordem de 200 mA. Para

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Do inglês, *Linear Accelerator*.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Do inglês, Planar Grating Monochromator.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Do inglês, Elliptically Polarized Undulator.

esta corrente a perda de energia por volta nos dipolos é 114 keV e a potência total irradiada nos dipolos é 11,4 kW. Os elétrons circulam em uma câmara de ultra alto vácuo, mantida à pressão entre  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$  mbar, necessário para manter a estabilidade da órbita. Na sua ausência, o feixe de elétrons seria espalhado pelas molecular do ar. São utilizados ao longo do anel, dipolos, quadrupolos e sextupolos para ajustar, focalizar e manter a órbita do feixe.



Figura 3.1: Esquema dos aceleradores e linhas de luz do LNLS. Foto retirada do sítio http://lnls.cnpem.br/ .

As linhas de luz são acopladas ao anel de armazenamento, que possui várias janelas por onde a luz síncrotron, policromática, é emitida. Nessas linhas a luz é monocromatizada e focalizada até a câmara experimental, onde ocorrerá a interação da radiação com a amostra. No LNLS, atualmente existem 15 linhas de luz em operação, cada uma equipada por componentes óticos que focalizam o feixe e selecionam a faixa de energia de interesse. Às linhas, podem ser acopladas diferentes estações experimentais.

Na Figura 3.1, temos um esquema dos três aceleradores e das 15 linhas de luz, dispostas em torno do anel de armazenamento. Na Figura 3.2, apresentamos uma foto do hall experimental, onde podemos visualizar a cobertura de concreto do booster e do anel de armazenamento. O LINAC não é visto na foto pois é subterrâneo.



Figura 3.2: Foto do hall experimental do LNLS. Foto retirada do síti<br/>o $$\rm http://www.estadao.com.br/$  .

# 3.2 Linhas de Luz

O LNLS possui quatro linhas de luz que formam o grupo EUV, operam na faixa do ultravioleta aos raios-X moles. Juntas, essas quatro linhas, abrangem a faixa de energia de 7 eV a 5500 eV. Duas dessas linhas abrangem a faixa do ultravioleta, a D05A:TGM que opera de 7 eV a 310 eV e a D08A:SGM, que opera de 250 eV a 1000 eV. Uma delas, a D04A:SXS <sup>6</sup>, abrange a faixa dos raios-X moles, operando entre 900 eV e 5500 eV. A única linha de luz do LNLS que utiliza como dispositivo de inserção um ondulador, faz parte desse grupo, a

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Do inglês, Soft X-Rays Spectroscopy.

U11A:PGM, que fornece fótons com alta resolução em energia, na faixa de 100 eV a 1500 eV.

Estas linhas permitem realizar experimentos em diversas áreas, como, física da matéria condensada, física atômica e molecular, geociências, astrofísica, astroquímica, entre outras. É possível acoplar diferentes estações experimentais às linhas, sendo possível utilizar as seguintes técnicas: Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS) <sup>7</sup>, Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS) <sup>8</sup>, Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X (XMCD) <sup>9</sup>, Espectroscopia de Massa por Tempo de Voo (TOF-MS <sup>10</sup>) e Reflectometria de Raios-X Moles. A seguir apresentamos, com mais detalhes, as linhas de luz que foram utilizadas neste trabalho a TGM e a SGM.

## 3.2.1 D05A:TGM

A linha de luz D05A:TGM [?, ?, ?] foi a primeira a entrar em operação no LNLS, sendo inicialmente projetada para fornecer fótons com energia variando de 12 a 310 eV. Como indicado no nome da linha é utilizado um monocromador de grades toroidais (TGM) para selecionar a energia desejada. D05A especifica a localização da linha em torno do acelerador. Recentemente foram implementadas melhorias na linha [?] que passou a fornecer fótons com energia mínima de 7,3 eV. O monocromador é composto por 3 grades de difração toroidas, que permitem trabalhar em 3 faixas de energias, cujos intervalos são de 100-310 eV, 35-100 eV e 7-35 eV. Neste trabalho utilizamos a terceira grade, que fornece fótons com energia entre 7-35 eV, que permite a ionização de elétrons na região da valência da estrutura eletrônica molecular.

Além do monocromador, essa linha possui três espelhos destinados a focalizar o feixe e duas fendas verticais, que definem o poder de resolução (melhor do que 700 [?]) e o fluxo de fótons que chegam até a amostra (melhor do que 10<sup>3</sup> fótons/s [?]). A luz policromática emitida do dipolo é colimada pelo primeiro espelho para a fenda de entrada, localizada logo após esse espelho. Em seguida o feixe passa pelo monocromador que dispersa o feixe com diferentes comprimentos de onda. A luz monocromática de interesse passa pela fenda de saída e em seguida é refocalizada por dois espelhos toroidais para a câmara experimental. Na Figura 3.3, apresentamos um esquema da linha TGM, onde podemos verificar a posição dos

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Do inglês, X-ray Photoelectron Spectroscopy.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Do inglês, X-ray Absorption Spectroscopy

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Do inglês, X-ray Magnetic Circular Dichroism.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Do inglês, *Time of Flight - Mass Spectrometer*.

componentes óticos citados acima, exceto a do primeiro espelho focalizador que é posicionado do lado esquerdo da parede de proteção de concreto.



Figura 3.3: Esquema Linha de Luz D05A:TGM. Figura adaptada da Ref. [?]

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 energia  $nh\nu$ , com n = 1, 2, 3...Isto significa que além dos fótons com a energia desejada,  $h\nu$ , chegam à câmara experimental harmônicos de ordens superiores (n = 2, 3, ...) que constituem uma contaminação. Esses harmônicos, com energia superior à desejada, geram alguns fragmentos moleculares que comprometem a qualidade da medida experimental.

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

Quando a terceira grade do monocromador fornecia fótons com energia na região de 12-35 eV, era utilizado um filtro de gás neônio [?], que suprime fótons com energia acima de 21,535 eV, a primeira energia de ionização do neônio. Na prática, a menor energia possível de ser obtida era 11,12 eV, que possui segundo harmônico com energia 22,24 eV, acima da energia de ionização do neônio, portanto absorvido pelo filtro. Após a recente implementação de melhorias na linha D05A:TGM, a menor energia produzida passou a ser 7,3 eV, com o segundo harmônico 14,6 eV, portanto abaixo do limiar de absorção do neônio. Deste modo, o filtro passou a ser composto por uma mistura de neônio, argônio e kriptônio. A primeira energia de ionização dos dois últimos é 15,760 eV e 14,000 eV, respectivamente. Logo, na região de 7,3 a 8 eV é usada uma mistura de kriptônio e argônio, de 8 a 11 eV neônio e argônio, acima de 11 eV apenas neônio. A vantagem de usar a mistura de gases é diminuir a capacidade de bombeamento necessária [?].

### 3.2.2 D08A:SGM

A linha de luz D08A:SGM [?] é equipada com um monocromador de grades esféricas. O monocromador é composto por 2 grades de difração esféricas, que permitem trabalhar no intervalo de energia de 250 eV a 1000 eV. A linha é capaz de fornecer fótons até 1500 eV, porém acima de 1000 eV a sua resolução e o fluxo de fótons são reduzidos, sendo, portanto, indicado usar outras linhas de luz. Neste trabalho, usamos a faixa de energia de 530 eV a 550 eV, que permite a ionização de elétrons nas bordas K (orbitais 1s) do átomo de oxigênio. A instrumentação da linha de luz SGM foi embasada na linha Dragon [?, ?] do Laboratório Nacional de Brookhaven, localizado em Upton-EUA. Além do monocromador ela possui dois espelhos esféricos, um toroidal e duas fendas.



Figura 3.4: Esquema da Linha de Luz D08A:SGM. Figura adaptada do sítio http://www.sm2000.coppe.ufrj.br/

Como podemos ver no esquema da linha, Figura 3.4, os dois espelhos esféricos são posicionados antes da parede de proteção de concreto. O espelho mais próximo é o espelho de foco horizontal (HFM <sup>11</sup>), o mais afastado é o espelho de foco vertical (VFM <sup>12</sup>). Cada um desses espelhos focaliza em apenas uma direção, de modo que suas funções óticas são independentes. O HFM focaliza a radiação de dentro do anel de armazenamento para a posição da amostra, e o VFM focaliza a radiação para a fenda de entrada. Após passar pela fenda de entrada, o feixe policromático atinge a grade de difração esférica onde é monocromatizado e focalizado verticalmente para a fenda de saída. A posição da fenda de entrada é fixa, mas

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Do inglês, *Horizontal Focusing Mirror*.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Do inglês, Vertical Focusing Mirror.
a fenda de saída é móvel, para focalizar o feixe em diferentes comprimentos de onda. Após passar pela fenda de saída, o feixe de fótons com a energia de interesse é refocalizado por um espelho toroidal para a câmara experimental onde irá interagir com a amostra.

# 3.3 Estação Experimental

A espectroscopia de coincidência entre elétrons e íons é um método que nos permite estudar a dinâmica de fragmentação molecular em função da energia dos fótons que interagem com a molécula. Em geral, quando ocorre a ejeção de um dos elétrons da camada de valência, a molécula pode relaxar e/ou se dissociar produzindo um fragmento iônico e um ou mais fragmentos neutros. Quando excitadas na região do caroço, as moléculas dissociam-se em um ou mais fragmentos carregados, além de fragmentos neutros. Neste trabalho, empregamos a técnica de coincidência PEPICO que detecta um íon e um elétron que são formados simultaneamente na ionização e, eventualmente, na dissociação molecular, e a técnica PEPIPICO, que detecta dois íons em coincidência com um elétron.

O uso das técnicas PEPICO e PEPIPICO, associadas ao espectrômetro de massa por tempo de voo, permitem coletar fotoelétrons ou elétrons Auger em coincidência com fotoíons, que são gerados quando moléculas em fase gasosa interagem com a radiação síncrotron. Os fragmentos neutros são perdidos ou coletados como ruído. O instrumento utilizado é capaz de identificar a relação massa carga dos íons pelo tempo de voo gasto para percorrer um determinado percurso. É possível detectar até três fragmentos iônicos em coincidência com um elétron, porém neste trabalho só analisamos coincidências simples e duplas. Além do TOF-MS, a estação experimental é composta pelo sistema de aquisição e tratamento dos dados e pelo sistema de entrada de amostra gasosa.

#### 3.3.1 Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição e tratamento dos dados é composto por dois detectores de placas de microcanais (MCP<sup>13</sup>) [?], um de elétrons e um de íons, dois pré-amplificadores e discriminadores de sinal, uma placa TDC<sup>14</sup> e os softwares, MCDWin e Igor Pro 4.5. O detector de íons é constituído por dois MCPs de 25 mm de diâmetro empilhados na configuração "chevron", que permitem intensificar o sinal elétrico de saída. Os microcanais de um

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Do inglês, *Micro Channel Plates*.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Do inglês, *Time to Digital Converter*.

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 com a parede do microcanal, de modo que, cada microcanal atua como um multiplicador de elétrons. Os elétrons (ou pulso) que deixam o MCP são coletados por ânodos, impedância de 50  $\Omega$ , e acoplados por meio de um capacitor, o mais perto possível do ânodo para reduzir sinais de reflexão, que podem causar falsa coincidências. Os pulsos são, em seguida, pré-amplificados e gravados por um cartão TDC modelo P7886, fabricado pela FASTComTEC. Discriminadores internos do cartão podem ser usados, fornecendo resolução multicanal de 1 ns [?].

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

#### 3.3.2 Sistemas de entrada de amostras

Utilizamos dois sistemas de entrada para amostras no estado líquido à pressão e temperatura do ambiente, mas que são inseridas na câmara experimental no estado gasoso. Nas Figuras 3.5 e 3.6, apresentamos, respectivamente, o porta amostra para líquidos e o "forninho", que também pode ser usado com amostras no estado sólido (em forma de pó).

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 foi montada em um manipulador, com o qual é possível ajustar as suas coordenadas espaciais (x,y,z) em relação à posição do feixe de fótons. Esta agulha tem diâmetro interno de 0,88 mm e comprimento 55 mm [?]. Este sistema é indicado para amostras líquidas que tem uma pressão de vapor moderada para alta.

Amostras líquidas com baixa pressão de vapor devem ser inseridas na câmara experimental pelo segundo sistema denominado "forninho". Esse aparelho contém um pequeno tubo



Figura 3.5: Sistema de entrada de amostras gasosa.



Figura 3.6: Sistema de entrada de amostras gasosa: forninho

de aço inoxidável, que no caso de amostras líquida, pode ser preenchido com lã de vidro embebida na amostra. 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 cerâmica 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 evaporar e ser ejetada através da agulha na região de extração.

#### 3.3.3 TOF - MS associado às técnicas PEPICO e PEPIPICO

O espectrômetro de massa por tempo de voo, construído na Universidade de Brasília, foi montando em uma câmara rotativa de alto vácuo, construída no LNLS. Possui geometria cilíndrica e segue o modelo de Wiley e McLaren [?], que propõe dupla aceleração para elétrons e íons. Algumas melhorias em relação ao modelo original foram implementadas, como a adição de lentes focalizadoras de íons e elétrons que aumentam a eficiência da detecção. Maiores informações sobre o espectrômetro, bem como suas dimensões e simulações de trajetórias com o uso das lentes focalizadoras podem ser encontradas na Referência [?].

Na Figura 3.7 apresentamos um esquema do 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 atingem a placa MCP detectora de elétrons. Esta gera um pulso que é ampliado e discriminado, atingindo a placa TDC, onde é disparado o sinal START, que inicia a contagem do tempo de voo dos íons produzidos em coincidência.

Os íons produzidos em coincidência com este elétron, após serem atraídos pela grade de íons, são focalizados por uma lente eletrostática de íons ( $L_i$ ), sofrem nova aceleração pela grade do tubo de 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).

O tempo de voo dos íons é medido por uma placa *multistop*, configurada para operar no modo *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 disponível na cadeia, e permite que seja registrado no próximo canal a chegada do íon seguinte, e assim por diante [?]. Todos os eventos são gravados para os íons que chegam em uma janela de tempo entre o sinal de start dado pelo elétron, e um



Figura 3.7: Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo. Figura adaptada da Ref. [?]

limite máximo de tempo. Um, dois, três ou mais íons podem ser detectados dentro da janela de tempo e a detecção de mais de um íon dá origem a eventos de múltipla coincidência. Depois que este intervalo de tempo tiver 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.

O espectrômetro pode operar no modo eficiência e no modo resolução. Neste trabalho, usamos o seguinte conjunto de potencias 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 detector de íons  $(V_1)$  -4850 eV. Os valores dos potenciais são escolhidos de modo que os íons obedecem a condição de focalização espacial proposta por Wiley e McLaren. Essa 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.

# 3.4 Espectros PEPICO

O aparato experimental, na espectroscopia PEPICO, fornece espectros de tempo de voo, que é uma representação bidimensional das intensidades dos íons produzidos em função do tempo de voo. Como o tempo de voo dos íons é proporcional à razão massa carga, os que possuem menores razões atingem o detector primeiro. Desta maneira, é possível obter um espectro de massa para cada espectro de tempo de voo. A relação entre o tempo de voo dos íons e a sua razão massa carga é dada pela seguinte equação

$$t_{det} = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} - \beta \tag{3.3}$$

onde  $\alpha$  é uma constante que depende da geometria do espectrômetro e dos campos aplicados e  $\beta$  é o tempo de voo dos elétrons. A equação (3.3) é obtida de maneira simples, basta resolver um problema clássico do movimento de uma partícula carregada em regiões submetidas a campos uniformes. Calculamos o tempo que uma partícula de massa m e carga q, submetida a um campo E leva para percorrer determinada distância. Essa equação foi obtida de maneira detalhada na referência [?], onde também pode ser encontrada as equações que definem as constantes  $\alpha \in \beta$ .



Figura 3.8: Espectro de tempo de voo do DCOOD, 530,0 eV.

Se conhecemos os valores das constantes  $\alpha \in \beta$ , bem como o tempo de voo de um íon, utilizando a equação (3.3) determinamos a razão massa carga desse íon. Portanto, para obter os espectros de massa a partir dos espectros de tempo de voo, basta determinar os valores das constantes  $\alpha \in \beta$ . Do ponto de vista experimental, se conhecermos a razão massa



Figura 3.9: Espectro de massa do DCOOD, 530,0 eV.

carga de dois picos do espectro de tempo de voo, é possível determinar os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , e, com os valores dessas constantes, determina-se a razão massa carga dos outros picos desconhecidos. Uma outra maneira de determinar esses parâmetros é ionizar um gás nobre, pois a razão massa carga dos íons gerados é conhecida. Nas Figuras 3.8 e 3.9 apresentamos o espectro de tempo de voo de coincidências simples (PEPICO) do ácido fórmico duplamente deuterado e o seu respectivo espectro de massa, obtido para a energia 530,0 eV.

A área sob cada pico, nos espectros de tempo de voo ou de massa, é associada à intensidade de produção dos íons. Desta maneira, a partir do cálculo das áreas sob os picos de diversos espectros de tempo de voo, obtidos para diferentes energias, é possível compor o espectro da produção parcial de íons (PIY<sup>15</sup>). Este espectro é uma representação bidimensional da intensidade de determinado íon em função da energia dos fótons e deve ser normalizado pela pressão na câmara experimental e pela corrente do fotodiodo. Na Figura (3.10), apresentamos a curva PIY do íon com razão massa carga 30, proveniente da fragmentação do DCOOD na região de valência. Este espectro abrange a faixa de energia de 11,00 a 18,58 eV, com passo de energia dos fótons de 0,02 eV e tempo de aquisição de cada passo de 50 s. O que significa que a partir de 11,00 eV, um espectro de tempo de voo foi obtido a cada intervalo de energia de 0,2 eV e o tempo de aquisição de dados (contagem de íons) para cada espectro de tempo de voo foi 50s. Com os espectros PIY é possível obter a energia experimental de aparecimento dos íons. Para estimar essa energia de forma precisa fazemos três procedimentos: analisamos a derivada das curvas PIY, fazemos um ajuste de retas na região de formação do patamar e no início do crescimento da curva e por fim analisamos os

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Do inglês, Partial Ion Yeld.



Figura 3.10: Espectro PIY na região da valência do íon com m/q = 30, obtido a partir da fragmentação do DCOOD.

espectros de tempo de voo, em torno da energia estimada. Por fim, salientamos que nos espectros PIY apresentados neste trabalho é feito o tratamento do ruído. Para tanto obtemos uma "curva PIY"do ruído, de uma região do espectro de tempo de voo próxima ao pico de interesse e subtraímos ponto a ponto a curva PIY do íon da "curva PIY"do ruído.

Nos capítulos de resultados apresentamos também os espectros da produção relativa de íons (RIY <sup>16</sup>) ou *branching ratio*. A construção desse espectro é feita de maneira simples, somamos, ponto a ponto, as curvas PIY de todos os íons produzidos, obtendo a curva que chamamos de *Full PExPICO* e em seguida dividimos a curva PIY de cada fragmento por esta soma. Deste modo, os espectros RIY fornecem o percentual de produção de cada íon em função da energia dos fótons.

### 3.5 Espectros PEPIPICO

Um outro tipo de espectro de tempo de voo é fornecido pelo aparato experimental utilizando a técnica PEPIPICO. O espectro de tempo de voo de duplas coincidências é uma representação bidimensional, em que nos eixos  $y \in x$  é disposto o tempo de voo dos dois íons produzidos em coincidência  $(t_2, t_1)$  e a intensidade das coincidências, o número de vezes que cada evento em coincidência ocorre, é indicada por uma escala de cores. Na Figura 3.11(a), apresentamos um espectro PEPIPICO do DCOOD também para a energia de 530,0 eV, a área em destaque foi ampliada na Figura 3.11(b). Podemos observar que nas regiões em que

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Do inglês, *Relative Ion Yeld*.

ocorrem as coincidências dos íons são formadas figuras, que chamamos de ilhas. Embasados na inclinação e na forma das ilhas podemos inferir qual foi o mecanismo de dissociação seguido pela molécula, conforme discutido no capítulo anterior.



(a) Espectro de dupla coincidência do DCOOD.



(b) Destaque para algumas figuras de coincidência do DCOOD.

Figura 3.11: Espectros de dupla coincidências do DCOOD, 530,0 eV, com destaque para algumas figuras de coincidência.

Os espectros PEPIPICO também podem ser apresentados como nas Figuras 3.12(a) e 3.12(b), em que dispomos as ilhas de coincidências dos íons (2,30) e (16,30), respectivamente. Estes espectros são semelhantes aos espectros PEPIPICOS apresentados anteriormente. Os eixos  $t_1$  e  $t_2$  representam o tempo de voo dos íons e a intensidade das coincidências também



(a) Íons com razão massa carga 2 e 30.



(b) Íons com razão massa carga 16 e 30.

Figura 3.12: Figuras de dupla coincidências do DCOOD, 530,0 eV.

é indicada por uma escala de cores mas, agora, apresentadas como uma espécie de curvas de nível das intensidades. As contagens de coincidências duplas podem ser projetadas sobre os eixos dos tempos de voo,  $t_1 e t_2$ . A projeção ao longo de  $t_1$  é observada na parte superior das figuras 3.12(a) e 3.12(b) e a projeção ao longo de  $t_2$  à direita. Para obter, por exemplo, a projeção do espectro PEPIPICO ao longo do eixo  $t_1$ , fixamos o tempo de voo  $t_1$  e somamos todas as coincidências ao longo de  $t_2$  para esse valor de  $t_1$ . Repetimos este procedimento de fixar  $t_1$  e somar as coincidência ao longo de  $t_2$  para todo o intervalo de tempo de voo que representa o íon mais leve. A projeção do espectro PEPIPICO ao longo do eixo  $t_2$  é obtida de maneira análoga, fixando  $t_2$  e somando a intensidade das coincidências ao longo de  $t_1$ .

Vimos na seção 2.5 que os diferentes mecanismos de dissociação molecular podem ser associados às formas e às inclinações ( $\alpha$ ) das figuras de coincidência. A inclinação experimental, indicada na Figura 3.12(b), é obtida pela seguinte divisão

$$|\alpha_{exp}| = \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \tag{3.4}$$

onde  $\Delta t_1$  e  $\Delta t_2$  representam, respectivamente, a largura a meia altura das projeções PE-PIPICO ao longo dos eixos  $t_1$  e  $t_2$ . Essas larguras são indicadas na Figura 3.12(b). Neste trabalho desenvolvemos uma rotina em linguagem FORTRAN, para obter as larguras a meia altura  $\Delta t_1$  e  $\Delta t_2$ , a partir dos dados experimentais e em seguida calcular a inclinação experimental das figuras de coincidência.

# 3.6 Correção dos Espectros de Coincidência

Apesar da implementação de lentes focalizadoras que melhoram a eficiência de detecção de elétrons e íons, o experimento enfrenta problemas com eventos de coincidência fortuitos. Algumas coincidências triplas, por exemplo, podem ser registradas como duplas ou simples. O mesmo é válido para eventos de dupla coincidência, que podem ser coletados como simples. Deste modo, além das coincidências verdadeiras, espectros de coincidência simples e duplas, englobam eventos espúrios, provenientes das chamadas "coincidências abortadas" e precisam ser corrigidos. A ocorrência de eventos fortuitos possuem duas origens: uma delas é ligada à eficiência de detecção de elétrons e íons, que é menor que a unidade; a outra é a que chamamos de coincidências especiais, são aquelas em que a diferença entre os tempos de voo de dois ou mais fragmentos é menor do que a resolução do equipamento.

Desta maneira, é necessário fazer duas correções: primeiro deve ser feita a correção de coincidências especiais que, em geral, ocorre quando íons com a mesma razão massa carga são formados. A correção de coincidência especiais foi proposta por Cardoso *et al.*; detalhes podem ser encontrados na referência [?] disponível no sistema de biblioteca digital da UNICAMP. Em seguida deve ser feita a correção, embasada nas eficiências de detecção de íons, que foi proposta por Simon *et al.*; detalhes podem ser encontrados na referência [?]. A seguir, fundamentamentados nos trabalhos aqui citados, explanamos de maneira sucinta ambas correções.

#### 3.6.1 Correção devido às coincidências especiais

No caso de coincidências especiais, diferenças no tempo de voo menor do que a resolução de multi-pulsos do equipamento causam a perda do registro de um ou dois fragmentos, fazendo com que eventos de coincidência tripla sejam coletados como dupla ou simples e os de coincidência dupla podem ser coletado como simples. Coincidências triplas e duplas abortadas causam uma deformação, em torno do ponto médio de um pico, dos respectivos espectros, que denominamos de janela espectral. Obviamente, os espectros de coincidências simples não possuem janelas espectrais.

Uma vez que os espectros PEPICO também contêm informações de coincidências duplas e triplas abortadas, eles são usados para corrigir janelas espectrais nos espectros de duplas e triplas coincidências. Como, apenas parte do espectro PEPICO são provenientes de eventos abortados é necessário fazer uma redução do respectivo pico, de forma que este se ajuste ao pico proveniente do espectro de duplas. Nas Figuras 3.13 e 3.14, exemplificamos o procedimento para efetuar a correção especial no pico correspondente ao íon com razão massa carga 30 no espectro PEPICO. Neste caso, a contagem de falsas coincidências é provenientes das coincidências duplas abortadas dos íons com razão massa carga (30,30). As correções das coincidências espeecias, nos espectros PEPICO, devem ser feitas para todos os picos que possuem íons com a mesma razão massa carga formados em dupla ou tripla coincidência.



Figura 3.13: Ajuste do espectro PEPICO à projeção PEPIPICO dos íons DCO<sup>+</sup>, DCO<sup>+</sup> produzidos em coincidência.



Figura 3.14: Espectro PEPICO do íon DCO<sup>+</sup> com e sem correção especial e espectro de coincidências DCO<sup>+</sup>, DCO<sup>+</sup> abortadas.

No caso do íon com razão massa carga 30, inicialmente, projetamos a figura de duplas coincidências (30,30) ao longo dos eixos  $t_2$  e  $t_1$ . Em seguida, somamos as projeções e dividimos por dois. Com este procedimento, obtemos o espectro que chamamos "PEPIPICO projeção", Figura 3.13. A área do espectro de projeção pode ser associada à abundância de eventos de dupla coincidência. O espectro PEPICO é então ajustado pela base (parte não deformada) ao espectro "PEPIPICO projeção", fornecendo um novo espectro de duplas coincidências que chamaremos "PEPICO ajustado", Figura 3.13. O espectro "PEPICO ajustado"é o espectro projeção de duplas coincidências corrigido, de modo que é a sua área que será associada ao número de eventos corrigido de coincidências duplas. Com este procedimento podemos estimar a quantidade de coincidências "duplas abortadas" pela diferença entre a área do espectro "PEPICO ajustado"e a área do "PEPIPICO projeção". Com essa estimativa, podemos retirar eventos espúrios do espectro PEPICO, que são advindos de coincidências especiais, Figura 3.14. Para isso, basta subtrairmos do espectro PEPICO a estimativa do número de coincidências abortadas ("duplas abortadas"). Teste da qualidade desta aproximação foram realizados por Cardoso *et al.* [?].

#### 3.6.2 Correção devido às eficiências detecção

Os fragmentos iônicos e os elétrons, resultantes da ionização no caroço, por diversas razões podem ser perdidos no caminho entre a região de ionização e os detectores de elétron e íons. Devido à repulsão de Coulomb, os íons e os elétrons possuem uma distribuição de energia cinética e podem, por exemplo, serem emitidos na direção perpendicular ao eixo do espectrômetro e escapar da detecção. Outros fatores que influenciam na não detecção são a largura dos detectores, as grades e as lentes, que os elétrons e íons encontram ao longo do caminho até o detector, que têm uma transmissão menor do que 100%, além da própria eficiência do detector. Deste modo, eventos de coincidências triplas e duplas podem ser abortados, tornando-se necessário corrigir os espectros PEPICO e PEPIPICO, considerando a eficiência dos detectores.

Inicialmente, para obtermos o fator de correção, vamos considerar o evento de ionização tripla da molécula ABC ( $ABC \rightarrow A^+ + B^+ + C^+$ ). Se assumirmos que a probabilidade de detecção de um íon é independente da detecção dos outros, o número de coincidência tripla detectadas, n<sub>T</sub>, é obtido pela seguinte equação estatística:

$$n_T = N_T f_i^3 f_{e3} (3.5)$$

onde  $N_T$  é o número de eventos triplos verdadeiros,  $f_i$  é a eficiência de detecção dos íons e  $f_{e3}$  é a eficiência para detecção de pelo menos um dos três elétrons oriundos de um evento de tripla ionização.

Existe uma probabilidade de que um dos três íons não seja detectado, levando a uma falsa detecção de dupla coincidência. A quantidade de eventos triplos abortados, que são detectados como eventos de dupla coincidência,  $n_T^D$ , é obtido de forma semelhante à equação (3.5),

$$n_T^D = N_T f_i^2 (1 - f_i) f_{e3} (3.6)$$

onde  $n_T^D$  é o número de coincidências duplas detectadas provenientes de um evento de coincidência tripla e o fator  $(1 - f_i)$  está associado com a probabilidade de um íon não ser detectado.

Se isolarmos o termo  $N_T f_i^2 f_{e3}$  na equação (3.5) e substituirmos na equação (3.6), obtemos

$$n_T^D = n_T \frac{1 - f_i}{f_i} \tag{3.7}$$

A contribuição  $n_T^D$  para picos de dupla coincidência deve ser obtido para cada par  $(A^+, B^+)$ ,  $(A^+, C^+)$  e  $(B^+, C^+)$ . Os espectros de coincidência dupla devem ser corrigidos subtraindo dos eventos de dupla coincidência detectados para cada par  $(n_D)$  o fator de correção  $n_T^D$ , ou seja,

$$n_{D_{cor}} = n_D - n_T \frac{1 - f_i}{f_i}$$
(3.8)

a quantidade de eventos de coincidência duplas e triplas detectados,  $n_D$  e  $n_T$ , são obtidos, respectivamente, pela área da projeção das duplas e triplas coincidências detectadas.

Os espectros de coincidências simples corrigidos são obtidos de maneira similar, ou seja, subtraímos da abundância de coincidências simples detectada,  $n_S$ , a abundância de eventos simples espúrios provenientes de eventos de tripla,  $n_T^S$ , e dupla,  $n_D^S$  coincidências abortadas. De maneira similar à equação (3.6), o número de coincidências triplas e duplas abortadas, que contribuem no espectro de simples coincidência é dado por:

$$n_T^S = N_T f_i (1 - f_i)^2 f_{e3} aga{3.9}$$

$$n_D^S = N_D f_i (1 - f_i) f_{e2} (3.10)$$

onde  $f_{e2}$  é a eficiência para detecção de pelo menos um dos dois elétrons oriundos de um evento de dupla ionização,  $N_D$  é o número de eventos duplos verdadeiros e o número de eventos duplos detectados,  $n_D$  é dado por

$$n_D = N_D f_i^2 f_{e2} (3.11)$$

Isolando  $N_T f_i f_{e3}$  e  $N_D f_i f_{e2}$ , nas equações (3.5) e (3.11), respectivamente, e substituindo nas equações (3.9) e (3.10), obtemos

$$n_T^S = n_T \frac{(1 - f_i)^2}{f_i^2} \tag{3.12}$$

$$n_D^S = n_D \frac{1 - f_i}{f_i}$$
(3.13)

Deste modo os espectros de coincidência simples corrigidos são dados por

$$n_{S_{cor}} = n_S - n_T \frac{(1 - f_i)^2}{f_i^2} - n_D \frac{1 - f_i}{f_i}.$$
(3.14)

Lembrando que  $n_S$  é a área do pico de coincidência simples a ser corrigido,  $n_D$  e  $n_T$  são as áreas das projeções das coincidências duplas e triplas detectadas. Os fatores de correção  $n_T^S$  e  $n_D^S$ , devem ser obtidos para todas as coincidências triplas e duplas que envolvem a abundância do íon a ser corrigida. Se o nosso interesse for, por exemplo, corrigir a abundância do íon  $X^+$  no espectro de simples coincidência, e se tivermos dois pares de coincidência no espectro de duplas que envolve esse íon, ou seja,  $(X^+, Y^+)$  e  $(X^+, Z^+)$ , devemos obter dois fatores de correção  $n_D^S$ , que serão subtraídos do espectro de simples coincidência.

Para efetuar as correções apresentadas é preciso conhecer a eficiência de detecção dos íons. A eficiência de detecção dos elétrons é necessária apenas para recuperar o número de eventos de coincidência verdadeiros, que não é o caso de interesse neste trabalho. Nas referências [?] e [?] são propostos diferentes métodos para obter, de maneira experimental, a eficiência dos detectores de elétrons e íons de um espectrômetro de massa por tempo de voo. Infelizmente, durante a realização destes experimentos não foi possível obter a eficiência do detector íons. Entretanto, verificamos na literatura que outros autores também não obtiveram a eficiência e que é aceitável utilizar o fator obtido por outros usuários do mesmo aparato experimental, sob condições semelhantes. A eficiência do detector de íons acoplado ao espectrômetro que utilizamos, na região do caroço, foi determina  $0,23 \pm 0,03$  no trabalho de Cardoso *et al.* [?], e 0,14 na tese [?] de autoria de Mundim e 0,29 no trabalho de Burmeister *et al.* [?]. Este último trabalho é dedicado a descrever e estudar a performace do espectrômetro que foi utilizado por nós. Deste modo, optamos pelo valor 0,29 para a eficiência do detector de íons, por ter sido obtido em um estudo voltado para a performance do espectrômetro.

Neste trabalho, as correções devido às coincidências epeciais e de devido às eficiências de detecção foram feitas a partir de programas implementados em linguagem FORTRAN. Ressaltamos também que, devido a baixa contagem dos eventos de tripla coincidências, analisamos apenas a dinâmica de fragmentação molecular simples e duplas. Deste modo, também consideramos desprezível as correções provenientes de eventos de tripla coincidência que foram abortados em coincidências simples e duplas.

# Capítulo 4

# Fotofragmentação e Fotoionização do DCOOD na Região da Valência: A Formação de Dímeros

No estudo experimental apresentado neste e nos próximos dois capítulos de resultados voltado para a fotofragmentação e fotoionização de moléculas na região da valência, empregamos a espectroscopia de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons, PEPICO. Utilizamos o espectrômetro de massa por tempo de voo, montado na linha de luz D05A:TGM do LNLS.

Neste capítulo, apresentamos resultados da fotofragmentação e fotoionização do ácido fórmico duplamente deuterado em fase gasosa, após a interação com fótons com energia no intervalo de 10,80 a 18,58 eV. Inicialmente, a linha de luz D05A:TGM permitia medidas com fótons com energias iguais ou maiores que 11,12 eV. Entretanto, a esta energia limítrofe, os íons pai do DCOOD e das outras moléculas estudadas já eram produzidos, além de alguns outros canais de fragmentação. Assim, quando recentemente foram implementadas melhorias nesta linha de luz, já citadas no capítulo 3, permitindo medidas com energias a partir de 7,3 eV, foi possível obter espectros para energias menores do que 11,12 eV e, assim, observar a abertura dos canais que resultam no íon pai. Desta forma, alguns espectros de produção parcial de íons, neste e nos próximos dois capítulos, serão apresentados em duas regiões de energia: menores e maiores do que 11,12 eV.

Todos os espectros obtidos neste trabalho, apresentados neste e nos próximos capítulos, foram medidos com as amostras em fase gasosa e na temperatura ambiente, exceto na investigação sobre dímeros do DCOOD, seção 4.2, em que alguns espectros de massa foram obtidos para temperaturas superiores à temperatura ambiente. Na temperatura ambiente, todas as amostras trabalhadas estão no estado líquido. No caso do ácido fórmico deuterado, ácido acético, e acetaldeído as amostras chegam à câmara experimental em forma de vapor, por um sistema de bombeamento, devido à baixa pressão aplicada acima da superfície do líquido contido no porta amostra. Utilizando esse sistema de bombeamento, a única purificação feita nas amostras, por nós, foi o processo de retirada do ar contido no porta amostra. Esse processo consiste em congelar a amostra, com nitrogênio líquido, e bombear o ar contido no porta amostra, devido à diferença de pressão. Repetimos os processos de congelamento e bombeamento três vezes, toda vez que a amostra foi trocada.

No estudo teórico, neste e nos próximos dois capítulos, empregamos o método computacional DFT nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas e seus fragmentos neutros e iônicos no estado fundamental. Para cálculos envolvendo estados eletrônicos excitados foi utilizada a metodologia DFT e a metodologia TDDFT. Em ambos casos, utilizamos o conjunto de função de base atômica 6-311++G(3df, 3pd) [?] e o funcional B3LYP [?], com a parametrização existente no pacote GAMESS-US [?, ?]. Utilizamos o método Hartree-Fock [?] não restrito para obter parte da energia de troca do funcional B3LYP.

Fizemos cálculos de otimização de geometria das moléculas e dos fragmentos iônicos e neutros, necessários para obter a energia dos caminhos teóricos de fragmentação. Para todas as geometrias de equilíbrio obtidas neste trabalho, determinamos os modos normais de vibração para obter a energia do ponto zero e confirmar se as geometrias representam um mínimo de energia. Uma vez que não foram encontradas frequências imaginárias, todas as geometrias apresentadas neste trabalho representam um mínimo de energia. A energia do ponto zero e as energia eletrônica de todas as moléculas e fragmentos moleculares, neutros e iônicos, que são necessárias para obter a energia teórica de aparecimento dos íons estão dispostas no Apêndice A.

Os cálculos de estrutura eletrônica mais recentes foram processados no "cluster"Prometeu<sup>1</sup>, contendo 10 lâminas com 2 processadores Xeon Quad Core, com 17 GB de RAM em cada lâmina. Os cálculos mais antigos foram realizados em um computador com processador Intel Core 2 Duo e 8 GB de memória RAM. Ambos equipamentos disponíveis no Laboratório de Física Computacional Aplicada do Instituto de Física da UFBA. O esforço computacional para o nível de cálculo que empregamos não é tão intenso. O cálculo que requereu mais tempo, por exemplo, foi o da matriz Hessiana, necessário para obter os modos normais de

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Ver}$ em, http://www.computacao.fis.ufba.br/prometeu.htm

vibração e a energia do ponto zero, do dímero do ácido acético, uma molécula formada por 16 átomos e 64 elétrons. O tempo de processamento para esse cálculo foi de aproximadamente 397 h, realizado em um único processador do "cluster". Já o cálculo mais rápido, foi o da energia do átomo de hidrogênio, que teve uma duração aproxximada de 2 s, realizado no processador Intel Core 2 Duo.

Neste capítulo, apresentamos inicialmente resultados teóricos e experimentais da fotofragmentação e fotoionização do DCOOD na região da valência e fazemos uma breve comparação com resultados da fotofragmentação e fotoionização do HCOOH, que foram obtidos por nosso grupo anteriormente a este trabalho [?]. Em seguida, apresentamos um estudo sobre a possível presença de dímeros de ácido fórmico duplamente deuterado no aparato experimental.

# 4.1 Acido Fórmico Duplamente Deuterado

O ácido fórmico duplamente deuterado é um ácido carboxílico que possui 24 elétrons e massa atômica 48 u. O DCOOD é uma molécula planar, simetria  $C_S$ , formada por um carbono, dois oxigênios e dois deutérios, todos ocupando o mesmo plano, Figura 4.1. O deutério é um isótopo estável do hidrogênio e difere deste por conter um nêutron no seu núcleo. A diferença de massa atômica entre o deutério e o hidrogênio altera a energia do ponto zero e os modos normais de vibração da molécula. Entretanto, a geometria de equilíbrio e a energia eletrônica da molécula no estado fundamental e nos estados excitados não são influenciadas pela troca hidrogênio - deutério dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Cálculos da geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do ácido fórmico, bem como as geometrias dos fragmentos neutros e iônicos produzidos na fotofragmentação do HCOOH na região da valência já foram realizados no estudo da molécula não deuterada. Estes parâmetros podem ser encontrados nas referências [?] e [?]. O estudo experimental da molécula duplamente deuterada visa elucidar algumas questões sobre os processos de fotoionização e fotofragmentação do ácido fórmico como, por exemplo, se existe a formação de dímeros.

A amostra de DCOOD foi obtida no laboratório Glaser Lab-Kemikalier. Segundo o fabricante, essa amostra contém uma pureza isotópica de 99,5% e uma pureza de 90 a 95% em relação à contaminação por  $D_2O$ . Na Figura 4.2, dispomos os espectros de massa do DCOOD para diferentes valores de energia, nela indicados. Podemos observar que mais



Figura 4.1: Estrutura molecular do isômero trans do ácido fórmico deuterado.

íons são produzidos à medida que aumentamos a energia dos fótons. No primeiro espectro, obtido para a energia de 11,06 eV, apenas o íon mais massivo que o pai em duas unidades (m/q=50) é produzido. Em 11,50 eV, o íon pai é produzido, sendo o pico mais intenso. Ao aumentarmos a energia para 18,00 eV, o canal de abertura predominante é o do íon com razão massa carga 30. Observamos ainda, a presença de picos com pequena intensidade, associados a íons com razão massa carga ímpar, como o DCOOH ou HCOOD (m/q=49). Esses íons são resultantes da contaminação da amostra por moléculas monodeuteradas ou não deuteradas, por isso não aprofundamos o estudo desses íons.



Figura 4.2: Espectros de massa do DCOOD obtidos para diferentes energias.

Nas Figuras 4.3(a) e 4.3(b) dispomos os espectros da produção parcial de íons a partir da fragmentação do DCOOD. Cada ponto das curvas desse espectro representa a área de um pico dos espectros de tempo de voo em função da energia dos fótons. As áreas dos picos são normalizadas pela pressão na câmara experimental e pela corrente do fotodiodo. O passo em energia dos fótons foi de 0,02 eV para ambos espectros e o tempo de aquisição de cada passo foi de 50s e 500s, respectivamente. Isso significa que o tempo para obter o primeiro espectro foi superior <sup>2</sup> a 5,26 h, enquanto o tempo para obter o segundo foi superior a 6,94 h. A pressão mantida na câmara experimental durante a realização desses experimentos foi  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $7,8 \times 10^{-6}$  mbar, respectivamente.

O espectro 4.3(a) abrange a faixa de energia de 11,00 eV à 18,58 eV, onde é possível observar a abertura dos canais de fragmentação dos íons com razão massa carga 46, 30, 28 e 20. Nesta faixa de energia os canais que produzem os íons com razão massa carga 50 e 48 já estavam abertos. Após melhoria implementada na linha de luz TGM, foi possível obter o espectro 4.3(b), que abrange a faixa de energia de 10,80 eV a 11,80 eV, no qual é possível observar a abertura dos canais que formam o íon pai e o íon que possui um deutério a mais que o íon pai.

As energias experimentais de abertura dos canais de ionização e fragmentação estão listadas na Tabela 4.1, juntamente com as energias teóricas adiabáticas, obtidas neste trabalho. O erro experimental da determinação das energias de abertura de canal é estimado como sendo da ordem de 0,05 eV. Não encontramos na literatura dados sobre a ionização e fragmentação do DCOOD. Comparamos as energias de abertura dos canais do DCOOD, com a energia dos canais do HCOOH, obtidos por nós, utilizando o mesmo aparato experimental e o mesmo procedimento teórico, que podem ser encontradas nas referências [?] e [?].

DCOOD			НСООН				
m/q	Canal	DFT	Exp.	m/q	Canal	DFT [?]	Exp. [?]
50	$(DCOOD) \cdot D^+ + COOD + e^-$	-	$10,\!92$	47	$(\rm HCOOH) \cdot \rm H^+ + \rm COOH + e^-$	-	$\lesssim 11,\!12$
48	$DCOOD^+ + e^-$	$11,\!10$	$11,\!20$	46	$\rm HCOOH^+ + e^-$	11,095	$\lesssim 11,\!12$
46	$COOD^+ + D + e^-$	$12,\!36$	$12,\!21$	45	$\rm COOH^+ + H + e^-$	12,26	12,24
	$DCOO^+ + D + e^-$	$16,\!45$	-		$\mathrm{HCOO^{+} + H + e^{-}}$	$16,\!35$	-
30	$DCO^+ + OD + e^-$	$12,\!87$	$12,\!65$	29	$\rm HCO^+ + OH + e^-$	$12,\!60$	$12,\!62$
	$DCO^+ + O + D + e^-$	20,16	-		-	-	-
	$COD^+ + OD + e^-$	$14,\!47$	-		$\rm COH^+$ +OH + e <sup>-</sup>	$14,\!42$	-
	$COD^+ + O + D + e^-$	21,75	-		-	-	-
20	$\mathrm{D_2O^+} + \mathrm{CO} + \mathrm{e^-}$	$13,\!20$	$12,\!45$	18	$\mathrm{H_2O^+} + \mathrm{CO} + \mathrm{e^-}$	$13,16\ ^{1}$	$12,\!46$
<sup>1</sup> Valor corrigido.							

Tabela 4.1: Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do DCOOD e do HCOOH. Valores de energia dados em eV.

<sup>2</sup>Não consideramos o tempo de processamento dos dados em cada passo.



(b) Fótons com energia entre 10,80 eV e 11,80 eV.

Figura 4.3: Espectros da produção parcial dos íons do DCOOD na região da valência.

Nossos valores de energia teórica e experimental de abertura dos canais de fragmentação são próximos para os íons com razão massa carga 48, 46 e 30. Para estes íons a diferença entre a energia teórica e experimental foi menor do que 0,30 eV. No cálculo da primeira energia de ionização do DCOOD obtemos a energia adiabática (11,10 eV) e vertical (11,38 eV), a diferença entre estas energias e a energia experimental foi de 0,10 e 0,18 eV, respectivamente.

A produção do íon com razão massa carga 46, em 12,21 eV, ocorre inicialmente pela perda do deutério ligado ao carbono, COOD<sup>+</sup>. De acordo com nosso cálculo teórico esse canal é aberto em 12,36 eV e a partir de 16,45 eV, existe uma competição entre este canal e o canal em que o deutério perdido é aquele ligado ao oxigênio. De maneira análoga, para a produção do íon com razão massa carga 30, em 12,65 eV, concluímos que inicialmente o canal aberto é formado pela perda do OD ligado ao carbono e em 14,47 eV existe uma competição entre este canal e o canal em que o deutério ligado ao carbono e o oxigênio que participa da dupla ligação é perdido.

A energia teórica de formação do  $D_2O^+$  é 0,70 eV acima do valor experimental obtido. Entretanto, o íon  $D_2O^+$ , pode também ser proveniente da ionização da água deuterada, como mostra a Tabela 4.2. De acordo com o nosso resultado teórico, a formação do íon resultante da ionização da água deuterada ocorre em 12,53 eV, o que está de acordo com o nosso resultado experimental. Concluímos, que existe uma contaminação da nossa amostra por água deuterada e que a abertura desse canal ocorre devido à ionização da molécula  $D_2O$ . A partir de 13,20 eV, um novo canal de produção deste íon, devido à fragmentação do DCOOD deve ser aberto.

rabela 1.2. Ellergiab de l	ormação do rom	$D_{2}O$ :	
	Energia (eV)		
Canal	Adiabática + ZPE	Experimental	
$DCOOD + h\nu \longrightarrow D_2O^+ + CO + e^-$	13,20	12,45	
$D_2O + h\nu \longrightarrow D_2O^+ + e^-$	12,53	12,45	

Tabela 4.2: Energias de formação do íon  $D_2O^+$ .

O canal do íon com razão massa carga 50,  $(DCOOD)\cdot D^+$ , é aberto em 10,92 eV, segundo nossos resultados experimentais. Uma análise teórica e experimental detalhada sobre a formação deste íon será apresentada na seção 4.2, onde analisamos a possibilidade de formação de dímeros do DCOOD no aparato experimental.

Os valores experimentais das energias de formação dos íons produzidos pela fragmentação do DCOOD e do HCOOH, obtidos pela espectroscopia PEPICO, foram essencialmente os mesmos. A energia de ionização do HCOOH não foi determinada, pois a menor energia obtida na TGM na realização deste experimento era 11,12 eV. Entretanto, o seu valor teórico e o espectro de produção parcial de íons [?, ?] indicaram que a energia de ionização era muito próxima de 11,12 eV. O valor encontrado para a ionização do DCOOD, 11,20 eV, confirma essa previsão. Os valores teóricos da energia de aparacimento dos íons de ambas moléculas são bastante próximos. O estudo da molécula do DCOOD, análogo ao realizado para o HCOOH, apesar de encontrarmos resultados idênticos ou bastantes próximos de ambas moléculas, é justificado para o estudo de formação de dímeros, seção 4.2, em que a troca do hidrogênio pelo deutério é essencial, como visto adiante.

Na Figura 4.4 apresentamos o gráfico da intensidade relativa de íons, que fornece o percentual de produção dos íons em cada energia em relação à produção total de íons. Essas curvas são obtidas dividindo ponto a ponto a intensidade de cada íon pela soma das intensidades de todos os íons produzidos.



Figura 4.4: Espectro da produção relativa dos íons do DCOOD, fótons com energia entre 11,20 eV e 18,58 eV.

Entre 11,28 e 11,50 eV a produção do íon pai aumenta de aproximadamente 88% para 94% da produção total. Em seguida, sua produção volta a cair lentamente, até atingir 90% da produção total na energia 12,34 eV. A partir dessa energia a taxa de diminuição da produção ocorre de maneira mais rápida. Ao atingir a energia de 14,60 eV, a produção do íon pai corresponde à 30% da produção total. Nesse valor de energia, o íon pai deixa de ser o mais produzido, passando a ser o íon  $DCO^+$  (m/q=30).

O primeiro canal de fragmentação aberto é aquele em que a molécula perde um deutério, em 12,21 eV. Até 12,68 eV a sua produção aumenta para 26% da produção total, e se mantém constante até a energia de 13,92 eV. A partir dessa energia a produção desse íon mantém uma queda até atingir 15,98 eV, quando a produção se estabiliza em torno de 15% da produção total.

O íon com razão massa carga 20 tem o canal aberto em 12,45 eV. Atinge o máximo

DCOOD			НСООН			
	m/q	Canal	Produção (%)	m/q	Canal	Produção (%) $[?]$
	48	$DCOOD^+ + COOD + e^-$	41,67	46	$\rm HCOOH^+ + COOH + e^-$	38,67
	30	$COD^+ + OD + e^-$	31,02	29	$COH^+ + OH + e^-$	30,14
	46	$COOD^+ + D + e^-$	16,09	45	$\rm COOH^+ + H + e^-$	23,13
	20	$D_2O^+ + CO + e^-$	6,63	18	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{+} + \mathrm{CO} + e^{-}$	$6,\!63$
	50	$(DCOOD) \cdot D^+ + e^-$	4,60	47	$(\rm HCOOH) \cdot \rm H^+  +  e^-$	0,55

Tabela 4.3: Percentuais de produção dos principais caminhos de ionização e fragmentação do DCOOD na região 11,20-18,58 eV e do HCOOH na região 11,12-19,57 eV.

de produção de 12%, e tem a sua produção estabilizada em 7% em torno de 15,50 eV. A produção do íon com razão massa carga 50, inicia com aproximadamente 10% da produção total e sofre uma queda representando apenas 2% da produção total em 18,58 eV.

Na Tabela 4.3, simulamos a fragmentação do DCOOD causada como se fótons com diferentes energias atingissem o jato gasoso molecular da amostra simultaneamente, como aconteceria se a amostra fosse exposta à radiação solar. Esses percentuais são obtidos pela razão entre a área sob a curva do espectro RIY para determinado íon e a soma das áreas de todos os íons. Obtemos os percentuais de produção dos íons do DCOOD para toda a faixa de energia estudada, 11,20 eV a 18,58 eV. Comparamos com os percentuais obtidos para o HCOOH na faixa de energia de 11,12 eV a 19,40 eV.

O DCOOD<sup>+</sup> é o íon mais produzido com 41,67% da produção total, seguido do íon COD<sup>+</sup>, que perde o OD, correspondendo a 31,02% do total de íons. O terceiro íon mais abundante é aquele em que o deutério é perdido, com 16,09% da produção total. A produção do D<sub>2</sub>O<sup>+</sup> e (DCOOD)·D<sup>+</sup> corresponde a, respectivamente, 6,63% e 4,60%.

A ordem de abundância dos íons obtidos na fragmentação do HCOOH é a mesma, com pequenas diferenças no valor do percentual de produção. A maior diferença ocorre para os íons (HCOOH)·H<sup>+</sup> e o (DCOOD)·D<sup>+</sup>, com, respectivamente, 0,55% e 4,60% do total de íons. A diferença de pressão na câmara experimental é um dos fatores que justifica a discrepância no percentual de produção de alguns íons. A fragmentação do DCOOD ocorreu para a pressão 7,8 × 10<sup>-6</sup> mbar, enquanto a do HCOOH ocorreu para pressões ente 1,0 e 2,0 × 10<sup>-7</sup> mbar. Contribuem também para as diferenças nos percentuais a região de energia estudada que foi um pouco maior para o HCOOH e o ruído no espectro DCOOD, que foi maior do que no HCOOH. Na fragmentação do HCOOH são observados íons produzidos com menor intensidade, que juntos representam menos de 1,2% da produção total. Devido ao ruído os picos referentes a esses íons pouco intensos não foram observados nos espectros de tempo de voo do DCOOD. É válido ressaltar que, no caso do DCOOD, os íons com razão massa carga impar que não foram tratados na análise da fragmentação são provenientes da contaminação da amostra por hidrogênio, de modo que não correspondem aos íons produzidos com pequena intensidade na fragmentação do HCOOH, que são citados na referência [?].

## 4.2 Formação de Dímeros de Ácido Fórmico Deuterado

No estudo da fotofragmentação e fotoionização do ácido fórmico, que foi desenvolvido na dissertação de mestrado "Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência" [?] e apresentado sob a forma de artigo [?], observamos nos espectros de massa a presença de um íon com razão massa carga maior em uma unidade que o íon pai. Todos os espectros de massa obtidos neste trabalho, para o ácido fórmico deuterado, o acetaldeído e a formamida nas respectivas Figuras 4.2, 5.2 e 5.6, apresentam um pico, de intensidade baixa, que indica a formação de um íon com um hidrogênio ou deutério a mais que o íon pai. Em estudos semelhantes, outros autores, também verificaram a presença de tal íon. Além do ácido fórmico, encontramos na literatura, outras moléculas orgânicas que, ao fragmentar, formam o íon com massa carga maior em uma unidade, como o ácido acético. É de conhecimento geral na comunidade acadêmica que moléculas orgânicas, como os ácidos carboxílicos, formam dímeros. Entretanto, a explicação encontrada na literatura para a formação desses íons é, em geral, devido à presença do isótopo  $^{13}C$ .

Em uma análise um pouco mais detalhada realizada por Leach *et al.* [?], para o caso do ácido acético (m/q=60), sugere que o aparecimento do íon com razão massa carga 61 pode ser devido à presença de um isótopo <sup>13</sup>C na molécula, à fragmentação de dímeros ou à fragmentação de um complexo formado com água impura. Segundo os autores, a energia de formação do íon com razão massa carga 61 proveniente de um dímero seria 200 meV menor do que o íon proveniente de um monômero contendo <sup>13</sup>C. Entretanto, os autores concluem que a intensidade deste íon foi muito baixa para que a energia de abertura do canal fosse determinada.

Ao verificarmos a formação do íon mais massivo no espectro de massa do ácido fórmico, realizamos um simples teste: aumentamos a pressão do gás na câmara experimental. Verificamos que a altura relativa do pico deste íon aumenta com o aumento da pressão em relação à altura do pico do íon pai. Embasados neste resultado, realizamos um estudo sistemático para verificar a hipótese de formação e fragmentação de dímeros. Para tanto, iniciamos o estudo com a fotofragmentação do ácido fórmico duplamente deuterado (DCOOD) na região da valência. Como o deutério, razão massa carga 2, não é abundante na natureza, eliminamos a hipótese da formação do íon mais massivo ser devido à captura do hidrogênio pela molécula do ácido fórmico durante a injeção do gás na câmara experimental.



Figura 4.5: Estruturas moleculares do dímero do DCOOD e do íon (DCOOD)·D<sup>+</sup>.

Na literatura, estudos teóricos e experimentais sobre o dímero do ácido fórmico não deuterado são abundantes [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?]. Existem diversas configurações propostas para o dímero. Por exemplo, no trabalho realizado por Yavuz e Trindle [?] são listadas nove possíveis estruturas moleculares do (HCOOH)<sub>2</sub>. Porém o mais estável é o que possui simetria  $C_{2h}$ , no qual os átomos estão dispostos como na Figura 4.5, formando duas ligações de hidrogênio do tipo O-H···O-C. Essa estrutura é chamada de dímero do ácido fórmico cíclico ou c-FAD. Além de mais estável, experimentos realizados em fase gasosa, utilizando espectroscopia FTIR<sup>3</sup>, sugerem que esta estrutura molecular é a única formada à temperatura ambiente [?, ?]. Estudos sobre dímeros do ácido fórmico duplamente deuterado não são tão abundantes. Não encontramos, por exemplo, parâmetros geométricos teóricos e/ou experimentais no estado fundamental, bem como estudo de fragmentação molecular e/ou ionização. A geometria de equilíbrio da molécula, obtida neste trabalho, utilizando o método computacional DFT, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer não depende da massa dos núcleos atômicos, portanto comparamos os nossos parâmetros teóricos do c-FAD com geometrias teórica e experimental encontradas na literatura para o dímero do ácido fórmico não deuterado.

Apresentamos estas geometrias na Tabela 4.4. Os valores experimentais foram obtidos por Almeningen *et al.* [?] pelo método de difração de elétrons e os teóricos, usados na comparação, por Gálvez *et al.* [?], usando o método MP2 e a base 6-311++G(d,p). Os

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

valores dispostos entre parêntesis indicam a diferença absoluta entre as geometrias teóricas e experimental. Na última coluna dispomos a estrutura de equilíbrio do íon com razão massa carga 50, cujos átomos estão arranjados como mostra a Figura 4.5.

		$(DCOOD) \cdot D^+$		
Parâmetros Geométricos	$\mathrm{DFT}$	MP2/6-311++G(d,p) [?]	Exp. [?]	DFT
r(C-O)	1,217 (0,003)	$1,221 \ (0,001)$	1,220	1,268
$r(C-O_1)$	1,309(0,014)	1,319(0,004)	1,323	1,268
$r(O_1-O_2)$	2,671 (0,032)	2,716(0,013)	2,703	-
r(C-H)	$1,095\ (0,013)$	$1,095\ (0,013)$	$1,\!082$	1,087
$r(O_1-H_1)$	1,002 (0,034)	0,990(0,046)	1,036	0,978
$r(H_1-O_2)$	1,669(0,002)	$1,726\ (0,059)$	$1,\!667$	-
$OCO_1$	$126,6^{\circ}~(0,4^{\circ})$	$126,31^{\circ}~(0,1^{\circ})$	$126,2^{\circ}$	$128,1^{\circ}$
HCO	$121,8^{\circ}$ $(6,4^{\circ})$	$122,41^{\circ}$ (7,0°)	$115,4^{\mathrm{o}}$	$115,9^{\circ}$
$HCO_1$	$111,9^{\circ} (6,5^{\circ})$	-	$118,4^{\mathrm{o}}$	$115,9^{\circ}$
$\rm CO_1H_1$	$110,8^{\circ} (2,3^{\circ})$	$108,7^{\circ}~(0,2^{\circ})$	$108,5^{o}$	-
$\rm CO_1O_2$	$109,8^{\circ} (1,3^{\circ})$	-	$108,5^{o}$	-
$O_1HO_2$	$178,4^{\circ}\ (1,6^{\circ})$	178,0° (2,0°)	$180,0^{o}$	-

Tabela 4.4: Geometria de equilíbrio do  $(DCOOD)_2$  e do íon  $(DCOOD) \cdot D^+$ , ambos no estado fundamental. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

As maiores diferenças entre os valores teóricos e experimentais das distâncias entre os átomos ocorrem para  $O_1$ - $O_2$  e  $O_1$ - $H_1$ . No trabalho de Almeningen *et al.* [?] os valores experimentais apresentado para o comprimento destas ligações são um pouco maiores do que os apresentados neste trabalho, 2,703 Å e 1,036 Å, respectivamente. Já os ângulos teóricos que mais distam dos valores experimentais são os HCO e HCO<sub>1</sub>, entretanto, os nossos valores estão próximos dos valores teóricos obtidos via método MP2, ambos diferindo de apenas 0,6°. Além disso, em trabalhos experimentais anteriores, apresentados por Karle e Brockway [?], os valores encontrados para estes ângulos estão mais próximos dos nossos valores teóricos, sendo 125,5° e 115,5°, respectivamente. Os valores dos ângulos CO<sub>1</sub>H<sub>1</sub> (108,5°) e O<sub>1</sub>HO<sub>2</sub> (180,0°) são assumidos no experimento, os nossos valores teóricos indicam que esses ângulos são, respectivamente, 110,8° e 178,4°.

O íon (DCOOD)·D<sup>+</sup> possui simetria  $C_S$ . Ao comparar as geometrias teóricas da molécula neutra e do íon, obtidas neste trabalho, verificamos que ao fragmentar as ligações C-O e C-O<sub>1</sub> passam a ter o mesmo comprimento, aumentando e diminuindo de respectivamente 0,051 Å e 0,041 Å. Os comprimentos das ligações C-H e O<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> também diminuem de respectivamente 0,008 Å e 0,024 Å. Os dois oxigênios se afastam, de modo que, o ângulo OCO<sub>1</sub> aumenta, enquanto os ângulos HCO e HCO<sub>1</sub> se igualam em 115,9°.

Nas Figuras 4.6(a), 4.6(b) = 4.6(c) apresentamos o primeiro teste que realizamos para verificar a influência da pressão na altura do pico com razão massa carga 50. Esses espectros de massa foram obtidos paras as energias de 11,50 eV, 12,50 eV e 14,00 eV. Para cada energia obtemos espectros para quatro diferentes valores de pressão. Indicamos nas figuras o íon correspondente a cada pico e verificamos a presença de íons mono deuterados ou não deuterados, o que indica uma contaminação da câmara experimental e da amostra por ácido fórmico não deuterado. A contaminação do aparato experimental por ácido fórmico não deuterado de fato ocorreu, pois antes destas medidas trabalhamos, no mesmo aparato, com o ácido fórmico não deuterado. Em 11,5 eV apenas o íon pai (m/q=48) e o íon com razão massa carga 50 é formado. Em 12,50 eV o íon que perde um deutério é também produzido e em 14,00 eV são formados os íons  $DCO^+$  e  $D_2O^+$ . No espectro de 14,00 eV o íon $\mathrm{O}_2^+$ também está presente, entretanto este íon é proveniente de uma contaminação da câmara experimental por ar. Se a origem da contaminação for detectada e extinta, o pico correspondente ao íon proveniente de uma contaminação deve diminuir com o tempo. A contaminação por  $O_2^+$  é relativamente fácil de ocorrer no nosso sistema e, em geral, é proveniente de algum vazamento no sistema de entrada de gás. É possível notar nestas Figuras que os íons que são provenientes de contaminação diminuem com o aumento da pressão. A rigor a contaminação diminui com o tempo, e, nestes espectros, diminui com o aumento da pressão, porque a ordem temporal de obtenção dos espectros coincide com a ordem crescente de pressão, ou seja, nos últimos espectros obtidos, os de maiores pressão, a contaminação era menor.

Nos espectros citados acima, é possível verificar um comportamento geral para a altura do pico que representa o íon com razão massa carga 50, aumenta com o aumento da pressão. Esse resultado sugere que esse íon pode ser proveniente da fragmentação do dímero, uma vez que ao aumentarmos a pressão na câmara experimental, aumentamos a quantidade de DCOOD no sistema, logo existe uma maior chance de dois monômeros colidirem para formar o dímero. Maior quantidade de dímeros injetados no sistema resulta em uma maior produção do íon (DCOOD)·D<sup>+</sup>. Observamos também que a variação da pressão não altera a altura de alguns íons como o COOD<sup>+</sup> e o D<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, o que indicaria que estes íons não são formados da fragmentação dos dímeros.

Essa primeira análise, embasada na altura dos picos presentes nos espectros de massa, é grosseira, uma vez que a abundância dos íons é determinada pelas áreas dos picos. Um estudo sistemático sobre a influência da pressão na produção dos íons foi realizado: obtemos



Figura 4.6: Espectros de massa do DCOOD na região da valência, para diferentes pressões



(a) Escala linear.



(b) Escala logarítma.

Figura 4.7: Área relativa do (DCOOD)·D<sup>+</sup> em função da pressão.

a área de cada pico, fazendo um ajuste dos picos com gaussiana e calculamos a área dessas guassianas. Ao obtermos as áreas, consideramos uma linha de base na altura do ruído, de modo que diminuímos a influência deste ruído no cálculo das áreas.

Nas Figuras 4.7(a) e 4.8, apresentamos, respectivamente, os gráficos das áreas relativas dos íons com razão massa carga 50 e 46 em função da pressão. Na primeira figura obtemos gráficos para as energias 11,50 eV e 12,00 eV e 12,50 eV. Como o íon COOD<sup>+</sup> só é produzido

a partir de 12,21 eV, obtemos o seu gráfico para a energia 12,50 eV. A área relativa  $(A_r)$  de determinado fragmento, com o respectivo erro, é dado pela expressão:

$$A_{r} = \left(\frac{A_{i}^{+}}{A_{t}^{+}} \pm \frac{\sqrt{A_{i}^{+}} + A_{i}^{+} \times ER}{A_{t}^{+}}\right) \times 100\%$$
(4.1)

onde  $A_i^+$  é a área do pico atribuído ao fragmento de interesse, e  $A_t^+$  é a área total, ou seja, a soma das áreas de todos os picos do espectro. Como o interesse aqui é estudar a formação de dímeros, desconsideramos, no cálculo da área total, a área do íon com razão massa carga 50, uma vez que consideramos que este íon deve ser proveniente do dímero. Desconsideramos também as áreas dos picos de íons que são oriundos de contaminação. O termo  $\sqrt{A_i^+}/A_t^+$ representa o erro Poissônico do próprio processo estatístico de aquisição dos dados e ER = 2-4 % representa erro estimado para o processo de tratamento dos dados, que envolve os procedimentos de subtração do ruído e contagens falsas até os processos de convoluções entre picos [?]. Neste trabalho consideramos ER = 4%.



Figura 4.8: Área relativa do COOD<sup>+</sup> em função da pressão.

O comportamento destas curvas confirma a análise qualitativa embasada nas alturas dos picos dos espectros de massa. A área relativa do pico associado ao íon  $(DCOOD)\cdot D^+$  aumenta com o aumento da pressão, enquanto a área relativa associada ao  $COOD^+$  permanece aproximadamente constante, ou seja, não depende da pressão.

Na tentativa de melhor estimar a dependência da produção do  $(DCOOD) \cdot D^+$  com a pressão, na Figura 4.7(b), traçamos o gráfico do logaritmo da área relativa em função do

logaritmo da pressão. Neste gráfico, desconsideramos o ponto referente à menor pressão, pois como podemos verificar nos espectros, o pico relacionado ao íon com razão massa carga 50 é muito indefinido. Verificamos que para as energias 11,00 eV, 12,00 eV e 12,50 eV a dependência é linear e os respectivos valores dos coeficientes angulares, obtidos pelo método dos mínimos quadrados são  $3,04\pm0,01$ ,  $2,54\pm0,40$  e  $2,31\pm0,26$ . Esses coeficientes lineares quadráticos e cúbicos sugerem que a formação do íon com razão massa carga 50 pode está associada a dímeros formados a partir da colisão entre dois ou três monômeros do DCOOD.



Figura 4.9: Espectro de massa do DCOOD, para a energia 12,50 eV, pressão em torno de  $4,8 \times 10^{-6}$  mbar e diferentes temperaturas.

Um segundo teste que realizamos foi variar a temperatura da amostra, do sistema de entrada de amostras gasosas e da câmara experimental. Na Figura 4.9 apresentamos espectros de massa para a mesma energia, 12,50 eV, a mesma pressão e para diferentes temperaturas. O aquecimento foi realizado por fita térmica, não temos como aferir a temperatura no interior da câmara experimental, mas temos como garantir que entre as medidas realizadas a temperatura aumentou. É válido ressaltar que parte dos íons com razão massa carga 46 pode ser proveniente da ionização do ácido fórmico não deuterado, HCOOH<sup>+</sup>. No espectro 4.9, observamos que à temperatura ambiente o pico associado ao (DCOOD)·D<sup>+</sup> é mais intenso. Quando aumentamos a temperatura, independente do seu valor, a altura desse pico é bastante reduzida. Se esse íon resulta da fragmentação de um dímero, esse comportamento é esperado pois, ao aumentarmos a temperatura, fornecemos energia ao gás o que favorece a quebra das ligações de hidrogênio, diminuindo assim a quantidade de dímeros. Observamos também que, nesse espectro, o íon COOD<sup>+</sup> permanece aproximadamente constante, independente da temperatura, o que novamente sugere que esse íon é proveniente da fragmentação do monômero e não do dímero.

O terceiro teste para verificar se a produção do íon com a razão massa carga 50 vem do dímero formado no sistema de injeção está relacionado com a energia de aparecimento dos íons com razão massa carga 48 e 50. Esse teste só foi possível devido às melhorias implementadas na linha de luz D05A:TGM e é crucial para o estudo proposto neste trabalho. Do ponto de vista teórico, obtemos que a energia de formação do íon com razão massa carga 50, proveniente de um dímero, é 10,70 eV, quando os fragmentos neutros COO + D são formados, como mostra a Tabela 4.5. Se considerarmos que o fragmento neutro formado é o COOD, a energia teórica de aparecimento do íon com razão massa carga 50 cai para 10,56 eV. A energia teórica de formação do íon com razão massa carga 48, proveniente de um monômero é 11,10 eV. De acordo com nossos resultados teórico o íon (DCOOD)·D<sup>+</sup>, proveniente do dímero, deve surgir antes da ionização simples da molécula do DCOOD.

		Energia (eV)		
m/q	Canal	DFT	PEPICO	
50	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow (DCOOD) \cdot D^+ + COOD + e^-$	10,56	10,92	
	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow (DCOOD) \cdot D^+ + COO + D + e^-$	10,70	10,92	
48	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow DCOOD^+ + DCOOD + e^-$	$11,\!41$	11,40	
	$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^+ + e^-$	$11,\!10$	11,20	
46	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow DCOO^+ + (DCOOD) \cdot D + e^-$	$16,\!53$	_	
	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow DCOO^+ + DCOOD + D + e^-$	$12,\!67$	_	
	$(DCOOD)_2 + h\nu \rightarrow COOD^+ + (DCOOD) \cdot D + e^-$	$12,\!44$	_	
	$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOO^+ + D + e^-$	$16,\!45$	_	
	$DCOOD + h\nu \rightarrow COOD^+ + D + e^-$	$12,\!36$	12,21	

Tabela 4.5: Energias de abertura de canais de ionização e fragmentação do DCOOD e do c-FAD.

Na Figura 4.3(b), apresentada na seção 4.1, verificamos que o (DCOOD)·D<sup>+</sup> começa a ser produzido em uma energia menor do que o DCOOD<sup>+</sup>, em 10,92 eV, enquanto o íon pai é produzido a partir de 11,20 eV. Neste gráfico, observamos também que a curva em vermelho, que representa a produção parcial do íon pai, possui um patamar formado em 11,32 eV e a partir de 11,40 eV a produção do DCOOD<sup>+</sup> volta a aumentar. De acordo com nossos cálculos teóricos esse aumento de produção pode ser devido à fragmentação do dímero, formando DCOOD<sup>+</sup> + DCOOD +  $e^-$ , que possui energia de formação teórica 11,41 eV. Os três testes que analisamos nesta seção mostram que a produção do íon  $(DCOOD)\cdot D^+$ aumenta com pressão, diminui com a temperatura e que, experimentalmente, é produzido antes do íon pai, o que está de acordo com as energias teóricas obtidas neste trabalho. Uma vez que é conhecido que, devido as ligações de hidrogênio, o aumento da pressão e a diminuição da temperatura aumentam a concentração de dímeros no equilíbrio, esses resultados sugerem que parte da produção do íon com razão massa carga 50 é proveniente da fragmentação de dímeros. O surgimento do íon (DCOOD)·D<sup>+</sup> antes do íon pai, além de estar em concordância com o caminho de fragmentação teórico proveniente de um dímero, sugere também que a presença do íon com razão massa carga 50 não é devida apenas a presença de isótopos <sup>13</sup>C na molécula ou da reação entre íon e molécula no sistema de injeção pois, neste caso, o surgimento dos íons com razão massa carga 48 e 50 deveriam ocorrer pelo menos na mesma energia.
## Capítulo 5

# Fotofragmentação e Fotoionização do CH<sub>3</sub>COH e NH<sub>2</sub>COH na Região da Valência: Uma Comparação Entre Moléculas Isoeletrônicas

No acetaldeído, na formamida e também na maioria das moléculas orgânicas está presente o grupo carbonil (-C=O). A estrutura eletrônica desse grupo muitas vezes determina as propriedades física e química das moléculas orgânicas que o contém [?]. O estudo dessa classe de moléculas tem despertado o interesse da comunidade acadêmica, sendo possível encontrar diversos estudos envolvendo moléculas que possuem o grupo carbonil. Em particular, o comportamento da fotoionização destas moléculas na região da valência tem sido bastante estudado. O espectro TPE <sup>1</sup> e TPIY <sup>2</sup> do acetaldeído e acroleína foram obtidos na região de 10 eV a 20 eV por Yencha *et al* [?]. O mesmo grupo também realizou um estudo análogo para o ácido fórmico e ácido acético [?]. Diversos estudos, alguns semelhantes ao que temos feito da fotoionização de moléculas sobre o ácido fórmico, o ácido acético e a formamida [?, ?, ?, ?], que usamos para comparar com nossos resultados. Estudos teóricos de moléculas que contém o grupo carbonil, muitos envolvendo cálculos *ab initio*, também podem ser encontrados na literatura [?, ?, ?, ?].

Deste modo, iniciamos o presente capítulo com um estudo teórico e experimental da fo-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Do inglês, Threshold Photoelectrons Spectroscopy.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Do inglês, *Photoionization Total Ion Yield Spectroscopy*.

tofragmentação e fotoionização do acetaldeído, seção 5.1, e da formamida, seção 5.2, ambos em fase gasosa e na região da valência. Em seguida, fazemos um estudo comparativo sobre processos de fotofragmentação e fotoionização na região da valência do acetaldeído, da formamida e do ácido fórmico, que são moléculas orgânicas isoeletrônicas, que em comum possuem o radical HCO-.

#### 5.1 Acetaldeído

O acetaldeído, também conhecido com etanal, é uma das moléculas orgânicas mais simples do grupo dos aldeídos. Os aldeídos se caracterizam por ter, em sua estrutura, o grupo funcional fornilo (H-C=O), ligado a um grupo R. No caso do acetaldeído, esse grupo R é um metil. Ele possui 24 elétrons, massa atômica 44 e é composto por 7 átomos, sendo dois átomos de carbono, quatro de hidrogênio e um de oxigênio. No estado fundamental a molécula neutra possui simetria planar  $C_S$ : dois átomos de hidrogênio do grupo CH<sub>3</sub> estão fora do plano molecular, como mostra a Figura 5.1.



Figura 5.1: Estrutura molecular do acetaldeído.

Na Tabela 5.1 são apresentadas as geometrias de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do acetaldeído. Na segunda coluna dessa tabela, apresentamos a geometria de equilíbrio teórica da molécula neutra no estado fundamental, obtida neste trabalho, utilizando o método DFT/B3LYP com a base 6-311++G(3df, 3pd). Comparamo-la com a geometria de equilíbrio teórica, obtida por Goodman *et al.* [?], utilizando a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), com a configuração de bases 6-311G(3df,2p) e com a geometria de equilíbrio experimental, obtida por Kilb *et al.* [?], utilizando a técnica de espectroscopia de microondas. Os valores entre parêntesis, dispostos nas segunda e terceira colunas, indicam as diferenças, em valores absolutos, entre os parâmetros geométricos teóricos e experimentais. A geometria de equilíbrio teórica, utilizando o método DFT, está próxima da experimental. A menor diferença de 0,001 Å ocorre para o comprimento da ligação  $C-C_1$ , e a maior de aproximadamente 8,0°, ocorre para o ângulo  $H_2C_1C$  (ou  $H_3C_1C$ ), sendo a discrepância relativa dessas diferenças de 0,07% e 7%, respectivamente. Tal discrepância também é verificada no resultado teórico de Goodman *et al.* [?], que concorda com a nossa estimativa teórica.

		$\mathrm{HCOCH}_3^+$		
Parâmetros Geométricos	DFT	MP2 [?]	Esp. de Microondas [?]	DFT
r(C=O)	1,203(0,013)	1,2092(0,007)	1,216	1,194(-0,009)
r(C-H)	1,111(0,003)	$1,\!1068(0,\!007)$	1,114	1,117(0,006)
$r(C-C_1)$	1,502(0,001)	1,4993(0,002)	1,501	1,511(0,009)
$r(C_1-H_1)$	1,087(0,001)	1,0857(0,000)	1,086	1,085(-0,002)
$r(C_1-H_2)$	1,093(0,007)	1,0996(0,014)	1,086	1,096(0,003)
$r(C_1-H_3)$	1,093(0,007)	1,0996(0,014)	1,086	1,096(0,003)
HCO	$120,2^{\circ}(1,9^{\circ})$	$120,2^{\circ}(1,8^{\circ})$	$118,36^{o}$	$116,4^{\circ}(3,8^{\circ})$
$OCC_1$	$124,8^{\circ}(0,8^{\circ})$	$124,4^{\circ}(0,5^{\circ})$	$123,92^{o}$	$124,7^{\circ}(-0,1^{\circ})$
$H_1C_1C$	$111,0^{\circ}(6,5^{\circ})$	$110,5^{\circ}(7,0^{\circ})$	$117,47^{\rm o}$	$110,9^{\circ}(-0,1^{\circ})$
$H_2C_1C$	$109,4^{\circ}(8,1^{\circ})$	$109,5^{\circ}(8,0^{\circ})$	$117,47^{o}$	$105,8^{\circ}(-3,7^{\circ})$
$H_3C_1C$	$109,4^{\circ}(8,1^{\circ})$	$109,5^{\circ}(8,0^{\circ})$	$117,47^{\rm o}$	$105,8^{\circ}(-3,7^{\circ})$

Tabela 5.1: Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do acetaldeído no estado fundamental. O comprimento das ligações são dados em Å.

Na última coluna desta tabela, dispomos os valores da geometria de equilíbrio da molécula ionizada no estado fundamental. Os valores nos parêntese indicam a diferença entre os parâmetros geométricos do íon e da molécula neutra, ambos obtidos neste trabalho. Observamos que ao ionizar existe uma pequena diminuição no comprimento da ligação C=O, reforçando o seu caráter de dupla ligação. No grupo CH<sub>3</sub> ocorre uma pequena diminuição no comprimento da ligação entre o átomo de carbono o hidrogênio que está no mesmo plano do carbono (H<sub>1</sub>), enquanto a distância entre o carbono e os hidrogênios que estão fora do plano é aumentada ligeiramente. A maior variação dos parâmetros geométricos, observada quando a molécula ioniza, é no ângulo HCO. Houve uma acentuada diminuição neste ângulo, variando de 109,4° para 105,8°.

Na Figura 5.2, apresentamos espectros de massa do acetaldeído, obtidos experimentalmente com a técnica PEPICO. A amostra utilizada foi obtida no laboratório Sigma-Aldrich, com pureza maior do que 99,5%, segundo o fabricante. Uma vez que o acetaldeído evapora a 20,2 °C, durante a realização do experimento, o porta amostra contendo acetaldeído no estado líquido foi mantido resfriado por um banho de água e gelo. O experimento foi realizado a temperatura ambiente (câmara experimental) e em fase gasosa. Podemos observar,



Figura 5.2: Espectros de massa do acetaldeído na região da valência obtidos para diferentes energias.

na Figura 5.2, mudanças no perfil dos espectros de massa do acetaldeído, para diferentes valores de energia. Destacamos a presença dos íons mais abundantes, cuja razões massa carga valem 44, 43, 29, 16, 15. Observamos, com menor abundância, a presença dos íons com razão massa carga 45, 42, 41, 30, 27, 26, 18 e 14.

Os canais de ionização e fragmentação dos íons com razão massa carga 45, 44, 43 e 29, que são abertos em energias menores do que 12,00 eV, são visualizados nos espectros PIY, Figuras 5.3(a) e 5.3(b). O passo em energia desses espectros foi 0,02 eV, o tempo de aquisição de cada passo foi 80 s e a pressão na câmara experimental foi mantida entre 6,0 e  $9,0 \times 10^{-7}$ mbar. Devido a uma possível oscilação do feixe de elétrons no anel durante a realização do experimento, não foi possível obter os espectros da produção parcial de íons do acetaldeído para energias maiores do que 12,22 eV. Entretanto, foi possível recuperar o espectro da produção relativa de íons. Uma vez que ao dividirmos a curva PIY de cada íon pela curva que representa a soma da produção de todos os íons o efeito da oscilação do feixe de elétrons no anel é cancelado. Desta maneira, os espectros RIY, para a faixa de energia de 10,20 eV a 16,84 eV são apresentados na Figura 5.4(a). Na Figura 5.4(b), apresentamos o mesmo espectro, ampliado e abrangendo uma menor faixa de energia, onde é possível visualizar a abertura dos canais que ocorre para energia maior do que 12,00 eV.

Em relação aos íons menos abundantes foi feita apenas a análise dos dados experimentais, cujos valores das energias aferidas para a abertura dos canais são apresentadas na Tabela 5.2.



Figura 5.3: Espectro da produção parcial HCOCH<sub>3</sub>, fótons com energia entre 10,10 eV e 12,22 eV.

Salientamos que esses valores apresentam uma incerteza experimental de 0,05 eV. Na quarta coluna desta tabela apresentamos valores experimentais obtidos por K. Gluch et al. [?], que utilizaram a técnica de Impacto de Elétrons para ionizar e fragmentar a molécula de acetaldeído. Na quinta coluna dispomos valores experimentais obtido por diversos autores [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?] utilizando principalmente a técnica de Impacto de Elétrons e Fotoionização.

As energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação dos íons mais abundantes



(b) 1 biolis com energia energia energia energia (b) e (c) e (

Figura 5.4: Espectro da produção relativa de íons do HCOCH<sub>3</sub> na região da valência.

estão dispostas na Tabela 5.3. Entre estes, o primeiro canal aberto é aquele que ioniza a molécula, o que ocorre em 10,12 eV, segundo o nosso resultado experimental, utilizando a técnica PEPICO. Este valor está de acordo com o obtido teoricamente, 9,98 eV, sendo a diferença entre o valor experimental e teórico de 0,14 eV. Na faixa de energia de 10,16 eV até 10,29 eV existe um acentuado aumento na produção desse íon, Figura 5.3(a). A partir de 10,29 eV, observamos uma diminuição na inclinação da curva PIY, que se mantém aproximadamente constante até 11,16 eV, indicando que nessa região de energia houve uma

		Energia (eV)							
m/q	Íon	PEPICO	Impacto de Elétrons [?]	Diversos (Exp.) $\left[ ?, ?\right]$					
45	$(CH_3COH) \cdot H^+$	10,16	-	-					
42	$\rm CHCOH^+$ ou $\rm CH_2CO^+$	13,22	$12,70{\pm}0,1$	$10,7\pm0,1(\text{IE})$ $13,06\pm0,09(\text{PI})$					
41	$\rm HCCO^+$	$15,\!66$	-	-					
30	$\rm HCOH^+$	11,84	$11,80{\pm}0,2$	-					
27	$\rm CH_3C^+$	$14,\!52$	$15,\!60{\pm}0,\!2$	$14,17\pm0,13(IE)$					
18	$H_2O^+$	12,56	$10,90{\pm}0,2$	-					
14	$\operatorname{CH}_2^+$	$15,\!12$	$18,50{\pm}0,1$	$15,08\pm0,09(PI)$					

Tabela 5.2: Energias experimentais de aparecimento dos íons menos abundantes resultantes da fotofragmentação do acetaldeído.

taxa de produção menor desses íons, em relação à região anterior. Entre 11,16 eV e 11,44 eV a inclinação da curva indica uma aumento da taxa de produção dos íons. Após 11,44 eV a curva adquire inclinação negativa e assim permanece até a energia 11,64 eV, indicando que houve uma diminuição na produção dos íons. A partir de 11,64 eV a produção volta a aumentar.

Tabela 5.3: Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do acetaldeído para os íons mais abundantes.

		Energia Teórica (eV)	Energia Experimental (eV)				
m/q	Canal	Adiab.+ZPE	PEPICO	Impacto de Elétrons [?]	Diversas [?, ?, ?]		
44	$CH_3COH^+ + e^-$	9,98	10,12	$10{,}20{\pm}~0{,}1$	10,229		
43	$\mathrm{CH}_{2}\mathrm{COH}^{+} + \mathrm{H} + e^{-}$	$13,\!17$	-	-	-		
	$\mathrm{CH}_{3}\mathrm{CO}^{+} + \mathrm{H} + e^{-}$	10,74	$10,\!84$	$11,\!0\!\pm0,\!1$	10, 50		
29	$\mathrm{HCO^{+} + CH_{3} + e^{-}}$	11,73	$11,\!80$	$12{,}2{\pm}~0{,}1$	11,79		
16	$O^+ + CH_3CH + e^-$	-	-	$12,80 \pm 0,1$	-		
	$\mathrm{CH}_4^+ + \mathrm{CO} + e^-$	12,48	$12,\!58$	$12,\!80\!\pm0,\!1$	12,61		
15	$CH_3^+ + HCO + e^-$	13,20	$14,\!08$	$13,30\pm 0,1$	$13{,}9\pm0{,}1$		
	$\mathrm{CH}_3^+ + \mathrm{CO} + \mathrm{H} + e^-$	14,38	-	-	-		

Potenciais de ionização do acetaldeído são apresentados na Tabela 5.4. Nossos resultados dessas energias de ionização são estimados usando os método DFT e TDDFT. Para obter a energia vertical de ionização dos estados excitados com cálculos DFT, inicialmente inferimos que a energia de ionização vertical do estado fundamental é igual ao valor obtido com cálculos TDDFT. Em seguida, as energias de ionização dos estados excitados excitados são obtidas adicionando à energia de ionização vertical do estado fundamental a diferença de energia entre o orbital de mais alta energia (HOMO <sup>3</sup>, que para o acetaldeído é o orbital 10a') e a energia do

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital.

Orbital	Adiabática	Vertical	Vertical	Experimental [?]
Molecular	+ ZPE	$\mathrm{DFT}$	TDDFT	TPES e HeI PES
10a'	9,98	10,09	$10,\!09$	$10,228 {\pm} 0,002$
2a"	_	$13,\!04$	$12,\!91$	$13,093{\pm}0,005$
9a'	_	$13,\!89$	$13,\!48$	13,93
8a'	—	$14,\!96$	$14,\!95$	15,20
1a"	_	$15,\!15$	$15,\!14$	$15,5^{-1}$
7a'	—	$16,\!08$	$16,\!17$	16,37
6a'	_	18,81	_	19,40
5a'	—	$23,\!53$	—	—
4a'	—	$31,\!63$	_	—
$C1s(CH_3)$	—	279,98	—	—
C1s(C=O)	—	$282,\!25$	_	—
O1s	—	$523,\!39$	_	—
1				

Tabela 5.4: Energias de ionização vertical do acetal deído nos estados fundamental e excitados. Valores dados em eV.

<sup>1</sup>Valor estimado.

correspondente orbital molecular do qual o elétron foi excitado. Os cálculos TDDFT para os potenciais de ionização foram realizados otimizando dez estados. Destes, foram considerados os estados que a maior contribuição envolvesse transições para o orbital HOMO, indicando a energia de ionização de orbitais mais internos. Os cálculos teóricos para a energia dos estados excitados do íon pai do acetaldeído indicam que a energia vertical do seu primeiro estado excitado ocorre em 13,04 eV (DFT) ou 12,91 eV (TDDFT), Tabela 5.4. Logo as mudanças de inclinações do HCOCH<sub>3</sub><sup>+</sup> analisadas até 12,00 eV não estão associadas à produção de íons em estados eletrônicos excitados.

Johnson *et al.* estudaram a dissociação de íons moleculares do acetaldeído usando a técnica de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons [?]. No espectro de massa para a energia de 10,24 eV, que coincide com a banda  $\tilde{X}$  do espectro de fotoelétrons, apenas o íon pai é produzido. No nosso trabalho, além do íon pai, para esta energia, foi observado um pico pouco intenso que indica a presença do íon (HCOCH<sub>3</sub>)·H<sup>+</sup>, com razão massa carga 45. Este íon tambem foi observado por Golovin *et al.* [?], ao investigar processos de fotoionização primária e secundária do acetaldeído.

O segundo canal é aberto em 10,84 eV, produzindo o íon que perde um hidrogênio. De acordo com os nossos resultados teóricos, o hidrogênio ligado ao grupo carbonil é perdido em 10,74 eV e em 13,17 eV é aberto o canal em que um hidrogênio do grupo  $CH_3$  é perdido. Diferentemente da curva de produção do íon pai, a curva do  $CH_3CO^+$  sempre cresce, com inclinação aproximadamente constante, para a faixa de energia de 10,84 eV a 12,22 eV, o que indica que a sua taxa de produção se mantém constante.

Podemos observar ainda na Figura 5.3(b), o início da produção do íon HCO<sup>+</sup>, que ocorre em 11,80 eV. Ao utilizar a fragmentação por impacto de elétrons Gluch *et al.* [?] determinaram a energia de formação um pouco maior, 12,20 eV. Entretanto o nosso resultado experimental está de acordo com o valor teórico obtido neste trabalho que foi 11,73 eV e também está próximo do valor experimental, 11,79 eV, obtido por Warneck [?]. No trabalho de Johnson *et al.* [?] os íons  $CH_3CO^+$  e  $HCO^+$  são observados para energias de ionização maiores do que o aparecimento da banda à do espectro de fotoelétrons, 13,15 eV.

Em seguida são abertos dois canais: em 12,58 eV e em 14,08 eV, que produzem os íons com razão massa carga 16 e 15, respectivamente. Estas energias experimentais foram aferidas com os espectros RIY, Figura 5.4(b). Os resultados teóricos indicam que no primeiro canal é formado o íon  $CH_4^+$ , em 12,48 eV e no segundo é formado  $CH_3^+ + CO + H + e^-$ , em 14,38 eV. A diferença de energia entre os resultados teóricos e experimentais de ambos canais foi de respectivamente 0,10 eV e 0,30 eV. Ressaltamos que no caso da produção do íon com razão massa carga 15, que resulta no canal  $CH_3^+ + HCO + e^-$  o nosso valor teórico de energia, 13,20 eV, está mais próximo do valor experimental obtido por Gluch *et al.* [?], 13,30 eV.

De acordo com Johnson *et al.* [?] a energia experimental de aparecimento do  $CH_4^+$  ocorre em (13,0 ± 0,2) eV, o que implica em uma energia de ativação de 0,5 eV para a reação  $CH_3COH^+ \longrightarrow CH_4^+ + CO$ , já que o limiar termidinâmico para esta reação é 12,5 eV. A nossa energia experimental para a produção desse íon foi 12,58 eV, o que indica que aparentemente não é necessária uma energia de ativação de 0,5 eV para esta reação.

Na Figura 5.4(a), a curva em lilás representa a produção relativa do  $CH_3COH^+$ . Observamos que entre 10,20 eV e 10,86 eV, a sua produção se mantém aproximadamente constante, variando entre 97% e 98% da produção total. Para energias maiores que 10,86 eV, a produção do íon pai diminui, até atingir aproximadamente 15% da produção total, em 16,84 eV. A queda da curva é marcada por mudanças de inclinações nas energias 10,86 eV, 12,56 eV, 13,34 eV e 14,42 eV. A primeira mudança na inclinação, em 10,86 eV, coincide com o surgimento do íon  $CH_3CO^+$ . A segunda, em 12,56 eV, com um aumento na produção do íon  $HCO^+$ . Esse valor de energia também é próximo da energia teórica de ionização do acetal-deído no estado excitado 2a", 12,91 e 13,04, para cálculos TDDFT e DFT, respectivamente, como podemos verificar na Tabela 5.4. As duas últimas mudanças nas inclinações indicam que a percentual de produção do íon pai, diminui mais lentamente. Essas mudanças nas

inclinações podem estar associadas à produção do íon nos estados excitados 9a' e 8a', que possuem energia teórica TDDFT 13,93 e 15,20 eV, respectivamente.

O íon pai é o mais produzido até 13,58 eV, quando a sua produção de iguala à do  $HCO^+$ . Neste ponto, juntos, eles representam aproximadamente 70% do total de íons produzidos. Entre 14,34 eV e 14,48 eV, a produção do  $CH_3CO^+$  e do íon pai se iguala, representando juntos 44% da produção total, mas a produção do  $CH_3CO^+$ , cai mais rápido do que a produção do íon pai, que só deixa de ser o segundo íon mais produzido em 16,14 eV, quando a sua produção (16%) é superada pela a do íon  $CH_3^+$ .

O íon  $CH_3CO^+$  é formado em 10,94 eV, sua produção atinge o máximo em 13,34 eV, representado 25% da produção total. A partir dessa energia, a produção deste íon diminui, atingindo 11% da produção em 16,86 eV. O HCO<sup>+</sup> começa a ser produzido em 11,80 eV, tem uma produção crescente até aproximadamente 14,50 eV quando é estabilizada representando 47% da produção total. Em 13,58 eV esse íon passa a ser o mais abundante e assim permanece, até o final da região de energia estudada.

O canal que produz o íon  $CH_4^+$  é aberto em 12,32 eV. A sua produção máxima chega a apenas 5% da produção em 14,36 eV. O  $CH_3^+$  é o último íon formado, a partir de 12,72 eV. A sua produção é sempre crescente, atinge um máximo que representa 20% da produção total, mas em 16,16 eV, com 16% do percentual de produção torna-se o segundo íon mais produzido. Os íons menos intensos, separadamente, representam menos de 2% da produção total, com exceção do  $(CH_3COH) \cdot H^+$ , que entre 10,20 eV e 14,00 eV tem um percentual de produção decrescente entre 3% e 1%.

Johnson *et al.* [?] também apresentaram o que foi chamado de abundância fracional dos íons gerados na fotofragmentação do acetaldeído na região entre 12 eV e 20 eV. Segundo os resultados apresentados, na banda  $\tilde{B}$  do espectro de fotoelétrons, acima da energia de ionização de 14,1 ± 0,1 eV, a produção do íon CH<sub>3</sub><sup>+</sup> aparece com aumento constante, enquanto a dos íons CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> e HCO<sup>+</sup> diminuem e o íon CH<sub>4</sub><sup>+</sup> desaparece. Em 15,4 eV a produção do CH<sub>3</sub><sup>+</sup> continua crescendo e a do CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> e HCO<sup>+</sup> diminuindo. O nosso experimento confirma o aparecimento do íon CH<sub>3</sub><sup>+</sup> em 14,08 eV e a diminuição na produção do íon CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>. Entretanto, de acordo com o nosso experimento a produção do íon HCO<sup>+</sup> não diminui na faixa de energia estudada, cresce até 14,50 eV, quando fica aproximadamente constante. O íon CH<sub>4</sub><sup>+</sup> também não desaparece, a sua produção do CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> chega a quase zero, no nosso experimento, nessa região a sua produção representa aproximadamente 17,0 % da produção total de íons.

m/q	Caminho	Produção (%)
44	$CH_3COH^+ + e^-$	48,91
29	$\mathrm{HCO}^{+} + \mathrm{CH}_{3} + e^{-}$	26,23
43	$\mathrm{CH}_{3}\mathrm{CO}^{+} + \mathrm{H} + e^{-}$	14,97
15	$\mathrm{CH}_3^+ + \mathrm{HCO} + e^-$	4,51
16	$\mathrm{CH}_4^+ + \mathrm{CO} + e^-$	2,34
45	$(CH_3COH) \cdot H^+ + e^-$	1,60

Tabela 5.5: Principais caminhos de ionização e fragmentação do acetaldeído induzidos por fótons com energias entre 10,20 - 16,84 eV, respectivamente.

Finalizamos com os percentuais de produção dos principais caminhos de ionização e fragmentação do acetaldeído induzidos por fótons com energia entre 10,20 e 16,83 eV. Como podemos verificar na Tabela 5.5, com 48,91% da produção total, o íon pai é o mais produzido. A produção do segundo íon mais abundante,  $HCO^+$  é um pouco mais da metade da produção do íon pai, 26,23%. O terceiro íon mais produzido é o  $CH_3CO^+$ , com 14,97% da produção total. Entre os principais íons, os menos produzidos são os íons  $CH_3^+$  e  $CH_4^+$  com, respectivamente, 4,51 e 2,34% da produção total. A produção do íon com razão massa carga maior em uma unidade do que o íon pai representa 1,60% da produção total.

#### 5.2 Formamida

A formamida, a mais simples molécula do grupo orgânico amida, possui 24 elétrons, uma ligação peptídica e é composta por 6 átomos arranjados, no estado fundamental, como mostra a Figura 5.5. Ela é derivada do ácido fórmico, podendo ser produzida a partir da reação deste com uma molécula se amônia (NH<sub>3</sub>), tendo como subproduto uma molécula de água. Existe na literatura uma discussão sobre a planaridade ou não-planaridade da formamida [?, ?]. No nosso trabalho, fizemos cálculos de otimização de geometria para a molécula com simetria  $C_S$ e  $C_1$ . Uma vez que encontramos a mesma geometria, utilizamos a molécula planar (simetria  $C_S$ ) na sequência do nosso estudo. Outros possíveis isômeros são encontrados na literatura como, por exemplo, no trabalho desenvolvido por Robb e Csizmadia [?], onde estudaram nove possíveis isômeros dividindo-os em conformacionais, tautométricos e estruturais.

Iniciamos os cálculos teóricos com a obtenção da geometria otimizada da molécula neutra no estado fundamental, Figura 5.5. Na Tabela 5.6 apresentamos os parâmetros geométricos da formamida neutra e ionizada em seus estados fundamentais. Na segunda coluna desta



Figura 5.5: Estrutura molecular da formamida.

tabela dispomos a geometria de equilíbrio teórica da molécula neutra obtida neste trabalho, onde comparamos com outra geometria teórica (terceira coluna), obtida usando o método CCSD(T) [?, ?] e com uma geometria experimental (quarta coluna) obtida pela espectroscopia de microondas [?]. Nessas primeiras colunas, os valores entre parêntesis indicam a diferença absoluta entre resultados teóricos e experimental. Na última coluna desta tabela indicamos a geometria de equilíbrio da molécula ionizada no estado fundamental, sendo que neste caso os valores nos parêntesis indicam diferença entre os parâmetros da molécula ionizada e neutra. Os nossos parâmetros geométricos calculados com o método DFT/B3LYP e a base 6-311++G(3df, 3pd) são essencialmente os mesmos obtidos por ter Steegge *et al.* [?] empregando a base  $6-311+G^*$  e um outro pacote computacional (com outra parametrização do B3LYP).

Os nossos valores teóricos da geometria de equilíbrio da molécula neutra no estado funda-

		HCONH <sub>2</sub>	-	$\mathrm{HCONH}_2^+$
Parâmetros Geométricos	DFT	CCSD(T) / PVTZ [?, ?]	Esp. Microondas [?]	DFT
r(C=O)	1,210 (0,017)	1,211 (0,018)	1,193	$1,262 \ (0,052)$
r(C-H)	1,104 (0,002)	$1,107 \ (0,005)$	1,102	1,103 (-0,001)
r(C-N)	1,358 (0,018)	$1,356\ (0,020)$	1,376	1,295 (-0,063)
$r(N-H_2)$	1,005 (0,009)	1,000(0,014)	1,014	1,014 (0,009)
$r(N-H_1)$	1,007 (0,005)	$1,097\ (0,095)$	1,002	$1,016\ (0,009)$
HCO	$122,7^{\circ}~(0,1^{\circ})$	$122,8^{\circ}$ $(0,0^{\circ})$	$122,8^{o}$	112,66° (-10,04°)
OCN	$124,9^{\circ}~(1,1^{\circ})$	$125,0^{\circ}~(1,2^{\circ})$	$123,8^{\mathrm{o}}$	$126,26^{\circ}~(1,36^{\circ})$
$\mathrm{CNH}_1$	$119,5^{\circ}\ (1,1^{\circ})$	$119,3^{\circ}\ (1,3^{\circ})$	$120,6^{\mathrm{o}}$	$121,9^{\circ}$ $(2,40^{\circ})$
$H_2NH_1$	$119,2^{\circ} (0,3^{\circ})$	$121,1^{\circ}~(2,2^{\circ})$	$118,9^{\rm o}$	$118,17^{\circ} (-1,03^{\circ})$

Tabela 5.6: Geometria de equilíbrio da molécula da formamida neutra e ionizada no estado fundamental. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

mental estão de acordo com resultados teórico e experimental encontrados na literatura. Em relação à geometria de equilíbrio da molécula ionizada, observamos um aumento na distância das ligações C=O e em ambas ligações N $-H_i$ , i = 1 e 2, enquanto houve uma diminuição na distância da ligações C-H e C-N. A maior variação do parâmetro geométrico da molécula ionizada em relação à molécula neutra ocorreu no ângulo entre os átomos HCO, que diminuiu 10,04°. O comportamento da ligação C=O é também observado no caso do ácido fórmico, quando há uma perda da característica de ligação dupla [?].

Na parte experimental, a amostra utilizada foi fabricada pela Sigma-Aldrich. Segundo o fabricante, essa amostra possui uma pureza melhor do que 99%. Na temperatura e pressão do ambiente a formamida está no estado líquido. Devido a sua baixa pressão de vapor, o sistema de entrada dessa amostra em fase gasosa na câmara experimental foi um "forninho", que contém um compartimento que é preenchido com lã de vidro embebida na formamida. Esse sistema de entrada possui uma resistência elétrica que aquece o recipiente contendo a lã de vidro e a amostra, facilitando a sua evaporação; entretanto no caso da formamida não foi necessário o aquecimento. O compartimento contendo a amostra é diretamente acoplado à agulha hipodérmica da câmara experimental. Devido à baixa pressão na câmara a formamida contida da lã de vidro evapora e é ejetada através da agulha.

Na Figura 5.6, temos os espectros de massa da formamida produzidos para diferentes valores de energia. É possível observar a dependência dos fragmentos iônicos com a energia



Figura 5.6: Espectros de massa da formamida na região da valência para diferentes energias.

dos fótons. Os íons com razão massa carga 45 (HCONH $_2^+$ ), 44 (HCONH $^+$  e/ou CONH $_2^+$ ), 29 (HCNH $_2^+$ , HCO $^+$  e/ou COH $^+$ ), 17 (NH $_3^+$  e/ou OH $^+$ ) e 16 (NH $_2^+$  e/ou O $^+$ ) correspondem a aproximadamente 97% do total de íons produzidos. Desta forma, concentramos o estudo teórico dos caminhos de fragmentação da formamida nestes íons mais abundantes. No entanto, é possível observar a presença de picos com menor intensidade, que correspondem aos íons com razão massa carga 46, 43, 30, 28 e 18, para os quais será feita apenas a análise dos dados experimentais.

Apresentamos as curvas de produção parcial de íons (PIY) em dois gráficos, de acordo com a intensidade da produção dos íons. Os íons mais intensos estão dispostos na Figura 5.7(a), enquanto os outros estão dispostos na Figura 5.7(b). Note que a abertura de nove canais de fragmentação são explicitamente observadas nos espectros PIY. Estes espectros foram obtidos com o passo em energia de 0,02 eV e a pressão na câmara experimental mantida entre  $1,1 e 1,3 \times 10^{-6}$  mbar. Na Tabela 5.7, apresentamos a energia adiabática de aparecimento dos principais íons, obtida utilizando o método DFT e com correção ZPE dentro da aproximação harmônica, juntamente com os valores experimentais estimados neste trabalho e por outros autores.

A produção do íon pai (m/q=45) é observada a partir de  $10,14 \pm 0,05$  eV e corresponde à perda de um elétron pela molécula neutra, HCONH<sup>+</sup><sub>2</sub>. Obtemos duas energias de ionização teórica: a vertical, 10,25 eV, e a adiabática com correção ZPE, 10,03 eV. A diferença entre esses valores e o valor experimental obtido neste trabalho foi de respectivamente 106 e 111 meV acima e abaixo do valor experimental. No trabalho desenvolvido por Leach et al. [?], utilizando a espectrometria de massa por fotoionização, as energias de ionização experimental adiabática e vertical obtidas foram, respectivamente,  $10,220 \pm 0,005$  eV e  $10,42 \pm 0,01$  eV. Em relação a estes valores, os nossos valores de energia teórica vertical e adiabática estão 174 meV e 191 meV abaixo dos respectivos valores experimentais. Entretanto, os nossos resultados teórico e experimental da primeira energia de ionização estão mais próximos dos valores experimentais obtidos por Brundle et al. [?], que, usando a técnica He I PES determinaram 10,32 eV e 10,13 eV para as energias vertical e adiabática, respectivamente. Os nossos valores teóricos de energia de ionização vertical e adiabática estão 74 meV e 101 meV abaixo dos respectivos valores experimental obtidos por Brundle et al. [?], enquanto que o nosso valor experimental de energia diverge de 10 meV da energia adiabática obtida pelo mesmo autor. Se compararmos a diferença entre as energias teóricas vertical e adiabática, o nosso valor obtido é 216 meV, enquanto que usando as técnicas PIMS e He I PES, essa diferença é de



Figura 5.7: Espectro da produção parcial de íons da  $HCONH_2$ , na região de energia entre 10,00 eV e 20,00 eV.

respectivamente 190 e 200 meV. Isto mostra que a barreira de energia vertical e adiabática teórica é próxima do valor experimental para ambas técnicas.

Na Tabela 5.8, temos os valores teóricos das energias dos estados excitados do íon pai, obtidos neste trabalho comparados com valores experimentais obtidos por Siegbahn *et al.* [?]. Encontramos que o estado excitado  $1^2A''$  está 437 meV acima do estado  $1^2A'$ , Hop *et al.* [?] encontraram o valor de 394 meV, usando o método Interação de Configuração.

		Energia Teórica (eV)	Energ	ia Experimental	(eV)
m/q	Canal	Adiab.+ZPE	PEPICO	PIMS [?]	E.I. [?]
46	$(\text{HCONH}_2) \cdot \text{H}^+ + \text{HCONH} + e^-$	-	10,12	-	-
45	$\mathrm{HCONH}_2^+ + e^-$	10,03	10,14	$10,220\ (10,42)$	-
44	$\rm{CONH}_2^+ + \rm{H} + e^-$	11,28	$11,\!24$	$11,\!29$	12,0
	$\rm HCONH^+ + H + e^-$	15,53	-	-	-
29	$\mathrm{HCO^{+} + NH_{2} + e^{-}}$	12,44	$13,\!12$	$13,\!11$	13,70
	$\mathrm{HCNH}_2^+ + \mathrm{O} + e^-$	17,81	-	-	-
17	$\mathrm{NH}_3^+ + \mathrm{CO} + e^-$	10,53	$11,\!36$	11,37	-
	$OH^+ + HCNH + e^-$	21,22	-	-	-
	$OH^+ + CNH_2 + e^-$	22,01	-	-	-
16	$\mathrm{NH}_2^+ + \mathrm{HCO} + e^-$	$15,\!90$	$15,\!86$	$15,\!57$	-
	$O^+ + HCNH_2 + e^-$	24,84	-	-	-

Tabela 5.7: Energias dos principais caminhos de ionização e fragmentação da formamida.

A curva na cor lilás, na Figura 5.7(a), representa a produção do íon pai para a região de energia entre 10,00 e 20,00 eV. Observamos, entre 10,00 e 11,22 eV, mudanças na inclinação da curva PIY que podem estar associadas à produção do íon pai em estados excitados. A primeira mudança de inclinação ocorre em 10,22 eV, este valor coincide com a energia de ionização adiabática obtida por Leach *et al.* [?]. A segunda mudança de inclinação ocorre em 10,36 eV e está próxima da energia vertical 10,42 eV obtida pelos mesmos autores. Outras mudanças na inclinação ocorrem para as energias 10,52 eV e 10,70 eV, o segundo valor de energia pode estar associado à formação do íon no estado no estado 2a'', cujo valor teórico que encontramos foi 10,68 eV, para o cálculo TDDFT e 10,76 eV para a estimativa a partir das energias dos orbitais moleculares, Tabela 5.8. Em 11,22 eV, existe uma pequena queda na produção desse íon, que associamos à abertura do canal que forma o íon com razão massa carga 44. Outra queda na produção é observada em 12,66 eV e está associada ao início da produção do íon com razão massa carga 29.

A primeira fragmentação molecular, massa carga 44, ocorre em torno de  $11,24 \pm 0,05$  eV provocando a perda do hidrogênio pela molécula neutra. De acordo com nosso resultado teórico, apresentado na Tabela 5.7, o hidrogênio perdido é o que está inicialmente ligado ao carbono. Entretanto, a partir de 15,53 eV existe uma competição entre este canal e o canal em que o hidrogênio perdido é um dos hidrogênios ligado ao nitrogênio, formando o íon HCONH<sup>+</sup>. Além disso, observamos uma excelente concordância com os resultados obtidos por Leach *et al.* utilizando a técnica PIMS [?].

O íon com razão massa carga 29 é observado experimentalmente a partir da energia 13,12

Orbital	Adiabática	Vertical	Vertical	Experimental [?]	Teórico [?]
Molecular	+ ZPE	DFT	TDDFT		B3LYP
10a'	10,03	10,25	10,25	10,35	10,31
2a"	-	10,76	$10,\!68$	10,71	10,75
1a"	-	$14,\!23$	$14,\!43$	14,13	$14,\!38$
9a'	-	$14,\!47$	$14,\!80$	14,80	14,79
8a'	-	16,26	$16,\!42$	16,36	$16,\!57$
7a'	-	18,31	$18,\!83$	18,79	$18,\!69$
6a'	-	20,20	20,39	$20,\!47$	$20,\!66$
5a'	-	27,94	-	28,6	28,73
4a'	-	31,38	-	32,8	32,28
C1s	-	282,59	-	294,40	294,22
N1s	-	$393,\!40$	-	406,38	406,68
O1s	-	$522,\!66$	-	537,77	537,70

Tabela 5.8: Energias de ionização vertical da formamida nos estados fundamental e excitados. Valores dados em eV.

 $\pm$  0,05 eV. A nossa energia teórica de abertura do canal indica que em 12,44 eV ocorre a fragmentação da molécula neutra produzindo HCO<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub>. E em 17,81 eV pode abrir o canal em que a molécula neutra perde o oxigênio formando o íon HCNH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Nosso resultado experimental está de acordo com o resultado obtido por Leach *et al.* [?] e cerca de 0,6 eV menor do observado por impacto de elétrons [?].

De acordo com nossos resultados experimentais, em 11,36  $\pm$  0,05 eV, o íon com razão massa carga 17, que corresponde à formação do íon NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ou OH<sup>+</sup>, começa a ser produzido. De acordo com nosso resultado teórico, a abertura do canal corresponde ao íon NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, em 10,53 eV. A diferença entre a energia de abertura experimental e teórica para esse canal é de 0,83 eV. Uma possibilidade para essa discrepância é a existência de um estado de transição no caminho de fragmentação HCONH<sub>2</sub><sup>+</sup>  $\longrightarrow$  NH<sub>3</sub><sup>+</sup> + CO com uma energia de ativação da ordem de 0,8 eV, que não foi considerado nos nossos cálculos. É interessante que, neste caso, nosso resultado experimental concorda com o obtido por Leach *et al.* [?].

O canal do íon com massa carga 16 é aberto em 15,86  $\pm$  0,05 eV, formando o fragmento iônico NH<sub>2</sub><sup>+</sup> que, segundo o cálculo teórico, é formado em 15,90 eV. Nosso resultado experimental é cerca de de 0,30 eV maior do que o observado com a técnica PIMS [?]. Ainda de acordo com nosso resultado teórico, a partir de 24,84 eV existe uma competição com um segundo canal que produz o íon O<sup>+</sup>, não presente em nosso espectro.

As outras fragmentações são observadas em torno de 10,12 eV, 15,98 eV, 14,18 eV, e 12,58 eV, que correspondem aos íons com razão massa carga 46, 43, 28 e 18, respectivamente. Uma

hipótese para o aparecimento do íon com razão massa carga 46  $(\text{HCONH}_2)\cdot\text{H}^+$  é que ele pode ter sido produzido a partir da fotofragmentação de dímeros da formamida.

O íon com razão massa carga 18,  $H_2O^+$ , pode ser resultante da fragmentação da formamida ou da ionização da água, cuja energia teórica é de 12,53 eV [?]. O íon com razão massa carga 43 pode ser formado pela perda de dois hidrogênios, que pode ser os dois hidrogênios que estão ligados ao nitrogênio ou um deles e o outro ligado ao carbono. Já o íon com razão massa carga 28 pode ser resultante da perda do  $NH_3$ , formando o íon  $CO^+$ , ou resultante da perda do OH, formando o íon  $HCNH^+$  ou  $CNH_2^+$ .



Figura 5.8: Espectro da produção relativa de íons da formamida, fótons com energia entre 10,18 eV e 20,00 eV.

Na Figura 5.8, mostramos o espectro de produção relativa (ou branching ratio) de íons da formamida, obtido para a região de energia de 10,12 a 20,00 eV, em intervalos de 0,02 eV. A produção inicial do íon pai corresponde a 98% da produção total até a energia de 11,36 eV, quando o seu percentual de produção diminui devido à produção do íon  $NH_3^+$ . Em 18,73 eV o íon pai deixa de ser o mais abundante, dando lugar ao íon  $HCO^+$  e em 20,00 eV a produção do íon pai corresponde a apenas 29% da produção total. O íon  $NH_3^+$  (m/q=17) atinge o máximo de sua produção em 13,34 eV, correspondendo à aproximadamente 34% da produção total e se mantém como o segundo íon mais produzido até sua produção cair para 24% da produção total, em 17,24 eV. Nessa energia, o íon  $HCO^+$ , cuja produção sempre aumenta, passa a ser o segundo íon mais produzido. O canal em que a formamida perde um hidrogênio inicia com uma produção maior do que o  $HCO^+$ . Já em 14,74 eV, a produção

de ambos canais é igualada. Dentre os íons com menor produção, destaca-se o com razão massa carga 16, com uma produção máxima em torno de 8%, seguido pelos íons com razão massa carga 43 e 28, com produção máxima de 5% e 4%, respectivamente.

m/q	Caminho	Produção (%)
45	$\mathrm{HCONH}_2^+ + e^-$	52,47
17	$\mathrm{NH}_3^+ + \mathrm{CO} + e^-$	$20,\!12$
29	$\mathrm{HCO}^+ + \mathrm{NH}_2 + e^-$	13,13
44	$\rm CONH_2^+ + H + e^-$	9,20
16	$\mathrm{NH}_2^+ + \mathrm{HCO} + e^-$	$1,\!82$
46	$(\mathrm{HCONH}_2)\cdot\mathrm{H}^+ + e^-$	0,72
18	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{+} + \mathrm{CN} + e^{-}$	0,69

Tabela 5.9: Principais caminhos de ionização e fragmentação da formamida 10,18 - 20,00 eV.

Finalizamos com a análise dos percentuais dos principais caminhos de ionização e fragmentação da formamida na faixa de energia de 10,18 a 20,00 eV. Como podemos verificar na Tabela 5.9, o íon pai contribui com mais da metade da produção total, 51,47%, seguida pela produção do íon  $NH_3^+$ , com 20,12% do total de íons produzidos em coincidência com um elétron. O terceiro íon mais produzido é o  $HCO^+$  com 13,13% da produção total e, entre os principais, o menos produzido é o  $NH_2^+$  com 1,82% da produção. O íon mais massivo em uma unidade que o íon pai também é detectado na formamida e representa 0,72% da produção total.

#### 5.3 Comparação Entre Moléculas Isoeletrônicas

Nesta seção, fazemos um estudo comparativo sobre processos fotofragmentação e fotoionização na região da valência de três moléculas orgânicas simples, que em comum têm não só o grupo carbonil, mas o radical -COH e número de elétrons, 24. As moléculas em estudo são o ácido fórmico, a formamida e o acetaldeído, Figura 5.9, cujas massas são, respectivamente 46, 45 e 44 u. Em seções anteriores, apresentamos, separadamente, um estudo do ácido fórmico deuterado, da formamida e do acetaldeído. Um estudo prévio do ácido fórmico já foi realizado, pelo nosso grupo, podendo ser encontrado nas referências [?] e [?].

Inicialmente, comparamos as geometrias de equilíbrio destas moléculas neutras e ionizadas, que apresentamos na Tabela 5.10. Comparamos os parâmetros geométricos em comum que são os comprimentos das ligações C=O, C-H, C-X e os ângulos HCO e OCX, onde X



Figura 5.9: Moléculas isoeletrônicas: acido fórmico, formamida, acetaldeído.

representa o grupo de átomos ligado ao radical -COH, que difere nestas moléculas: OH para o ácido fórmico, NH<sub>2</sub> para a formamida e CH<sub>3</sub> para o acetaldeído.

A molécula da formamida, tanto neutra como ionizada, é a que possui maior comprimento da ligação C=O. Enquanto, o acetaldeído, possui o menor comprimento desssa ligação. Já reportamos que ao ionizar, existe uma perda do caráter da dupla ligação do grupo carbonil, C=O, do ácido fórmico e da formamida, uma vez que o seu comprimento aumenta de 0,053 Å e 0,052 Å, respectivamente. No caso do acetaldeído, o comprimento diminui muito pouco, 0,009 Å.

Tabela 5.10: Geometria de equilíbrio das moléculas neutra e ionizadas no estado fundamental: Ácido Fórmico, Formamida, Acetaldeído. Comprimento das ligações são dados em Å.

P. Geométricos		HCOOH[?]	HCOOH <sup>+</sup> [?]		$\mathrm{HCONH}_2$	$\mathrm{HCONH}_2^+$		$\mathrm{CH}_3\mathrm{COH}$	$\rm CH_3 \rm COH^+$
r(C=O)		$1,\!197$	1,250		1,210	1,262		1,203	1,194
r(C-H)		1,096	1,104		1,104	1,103		1,111	$1,\!117$
HCO		$122,1^{o}$	$115,8^{\circ}$		$122,7^{o}$	$112,7^{\circ}$		$120,2^{\circ}$	$116,\!4^{\circ}$
r(C-X)	О'Н	1,344	1,270	$\mathrm{NH}_2$	$1,\!358$	1,295	${\rm C'H_3}$	1,502	1,511
OCX	О'	$125,2^{o}$	$125,7^{\circ}$	Ν	$124,9^{o}$	$126,3^{\circ}$	С'	$124,8^{\circ}$	$124,7^{\circ}$

O comprimento da ligação H-C é maior no acetaldeído, tanto para a molécula neutra como para a ionizada. Ao ionizar, o comprimento dessa ligação, no ácido fórmico e no acetaldeído aumenta de respectivamente 0,008 Å e 0,006 Å, enquanto na formamida o comprimento praticamente permanece constante variando apenas 0,001 Å. No caso dos íons, o comprimento dessa ligação é muito próximo para o ácido fórmico e a formamida, diferenciando de apenas 0,001 Å, enquanto no acetaldeído ionizado é cerca de 0,013 Å maior.

O ângulo entre os átomos HCO também é próximo para as moléculas neutra do ácido fórmico e formamida, sendo  $0,6^{\circ}$  a diferença. Ao ionizar, esse ângulo diminui para as três moléculas e a mesma diferença de  $0,6^{\circ}$  é mantida, neste caso, entre o ácido fórmico e o acetaldeído. Observamos ainda que, entre as moléculas neutra, o acetaldeído possui o menor ângulo HCO e entre as ionizadas esse ângulo passa a ser o maior no acetaldeído.

O comprimento da ligação C-X é próximo, para as moléculas neutras e ionizadas do ácido fórmico e da formamida. Ao ionizar, o comprimento dessa ligação diminui para ambas moléculas, mas aumenta para o acetaldeído. O ângulo OCX é próximo para as três moléculas no estado neutro, sendo a maior diferença de  $0,4^{\circ}$  entre o ácido fórmico e o acetaldeído. Ao ionizar, o ângulo OCX do ácido fórmico e formamida aumenta e há uma diminuição de apenas  $0,1^{\circ}$  no acetaldeído. Os ângulos permanecem próximos, porém a maior diferença passa a ser de  $1,6^{\circ}$  entre a formamida e o acetaldeído.

As energias de ionização DFT e TDDF das três moléculas são comparadas na Tabela 5.11, onde também dispomos os respectivos orbitais. As energias DFT são calibradas de modo que as energias de ionização DFT dos estados fundamentais são iguais aos valores do respectivo estado obtido no cálculo TDDFT. A configuração eletrônica dos sete últimos orbitais ocupados dos íons  $HCOOH^+$ ,  $HCONH_2^+$  e  $HCOCH_3^+$  no estado fundamental, de acordo com os nossos cálculos DFT da energia do orbital molecular são, respectivamente:

$$(6a')^{2}(7a')^{2}(8a')^{2}(1a'')^{2}(9a')^{2}(10a')^{2}(2a'')^{1}$$

$$(6a')^{2}(7a')^{2}(8a')^{2}(9a')^{2}(1a'')^{2}(10a')^{2}(2a'')^{1}$$

$$(6a')^{2}(7a')^{2}(8a')^{2}(1a'')^{2}(9a')^{2}(2a'')^{2}(10')^{1}$$

$$(5.1)$$

Vemos, na Tabela 5.11, que o último orbital ocupado de mais alta energia das três moléculas neutras é o 10a', que corresponde a um orbital do tipo sigma. Já nas configurações eletrônicas apresentadas em 5.1, vemos que o último orbital ocupado dos íons HCOOH<sup>+</sup> e HCONH<sup>+</sup><sub>2</sub> é o 2a", que é um orbital do tipo  $\pi$  e o último orbital ocupado do HCOCH<sup>+</sup><sub>3</sub> no estado fundamental é o 10a', que é um orbital do tipo  $\sigma$ . O contorno desses orbitais das três moléculas neutras e ionizadas são dispostos nas figuras 5.10(a) e 5.10(b).

Verificamos que, ao ionizar a molécula, a simetria do orbital HOMO do ácido fórmico e da formamida sofre uma mudança para uma simetria do tipo  $\pi$ , enquanto a simetria  $\sigma$  do orbital HOMO do acetaldeído é mantida. Essa semelhança na troca de simetria do orbital de mais alta energia do ácido fórmico e da formamida pode explicar o comportamento similar nas mudanças da geometria de equilíbrio que ambas moléculas sofrem ao ionizar. Ao mesmo tempo que também pode explicar a diferença do comportamento de alguns parâmetros estruturais de ambas moléculas com o do acetaldeído ao ionizar, como, por exemplo, o

	HCOOH	+		$\mathrm{HCONH}_{2}^{+}$	+ 2	$\mathrm{HCOCH}_3^+$			
Orbital	DFT	TDDFT	Orbital	DFT	TDDFT	Orbital	DFT	TDDFT	
10a'	$11,\!38$	$11,\!38$	10a'	10,25	$10,\!25$	10a'	10,09	10,09	
2a"	12,51	$12,\!55$	2a"	10,76	$10,\!68$	2a''	$13,\!04$	$12,\!91$	
9a'	$14,\!52$	$14,\!61$	1a"	$14,\!23$	$14,\!43$	9a'	$13,\!89$	$13,\!48$	
1a"	$15,\!68$	$15,\!86$	9a'	$14,\!47$	$14,\!80$	8a'	$14,\!96$	$14,\!95$	
8a'	16,75	$17,\!03$	8a'	16,26	$16,\!42$	1a''	15, 15	$15,\!14$	
7a'	$17,\!58$	17,76	7a'	$18,\!31$	$18,\!83$	7a'	16,08	$16,\!17$	
6a'	$21,\!51$	—	6a'	20,20	20,39	6a'	18,81	—	
5a'	$31,\!43$	—	5a'	$27,\!94$	_	5a'	$23,\!53$	—	
4a'	33,75	_	4a'	31,38	—	4a'	$31,\!63$	_	
C1s	$283,\!83$	—	C1s	$282,\!59$	—	$C1s(CH_3)$	$279,\!98$	_	
O1s	523,79	—	N1s	$393,\!40$	_	C1s(C=O)	282,25	—	
Ols	525,33	_	O1s	522,66	_	O1s	523,39	_	

Tabela 5.11: Energias teórica de ionização vertical do ácido fórmico, formamida e acetaldeído. Valores dados em eV.

Tabela 5.12: Comparação entre as energias dos canais de ionização e fragmentação do ácido fórmico, formamida, acetaldeído. Os valores de energia são dados em eV.

НСООН				$\mathrm{HCONH}_2$				$CH_3COH$			
m/q	Íon	Exp.	Teo.	m/q	Íons	Exp.	Teo.	m/q	Íons	Exp.	Teo.
47	$(\rm HCOOH){\cdot}\rm H^+$	$\lesssim 11,\!12$	10,89	46	$(\mathrm{HCONH}_2){\cdot}\mathrm{H}^+$	$10,\!12$	-	45	$(\mathrm{HCOCH}_3)\cdot\mathrm{H}^+$	$10,\!16$	-
46	$\rm HCOOH^+$	$\lesssim 11,\!12$	$11,\!10$	45	$\mathrm{HCONH}_2^+$	$10,\!14$	$10,\!03$	44	$\mathrm{HCOCH}_3^+$	$10,\!10$	$10,\!05$
45	$\rm COOH^+ + H$	$12,\!24$	$12,\!26$	44	$\operatorname{CONH}_2^+ + \operatorname{H}$	$11,\!24$	$11,\!28$	43	$\operatorname{COCH}_3^+ + \operatorname{H}$	10,84	10,74
29	$\rm HCO^+ + OH$	$12,\!62$	$12,\!60$	29	$\mathrm{HCO}^{+}\mathrm{+}\mathrm{NH}_{2}$	$12,\!60$	$12,\!44$	29	$\rm HCO^+ + CH_3$	$11,\!62$	11,73
17	$\rm OH^+ + HCO$	18,01		16	$\rm NH_2^+ + HCO$	$15,\!86$	$15,\!90$	15	$CH_3^++HCO$	$14,\!08$	$13,\!20$
18	$\rm H_2O^+ + CO$	$12,\!46$	$12,\!91$	18	$\rm H_2O^+{+}HCN$	$12,\!58$	$13,\!49$	18	$H_2O^+$ +HCHC	$12,\!56$	$13,\!13$
					$\rm H_2O^+ + CNH$	$12,\!58$	$14,\!07$		$\rm H_2O^+\!+\!\rm CCH_2$	$12,\!56$	$15,\!90$

aumento do comprimento da ligação C=O e do ângulo OCX do ácido fórmico e da formamida, enquanto no acetaldeído esse comprimento e esse ângulo praticamente permanecem constante e a diminuição do comprimento da ligação C-X na ionização do ácido fórmico e da formamida, em contraste com o aumento dessa ligação na ionização do acetaldeído.

Na Tabela 5.12 comparamos as energias de abertura de alguns canais de fragmentação que são comuns às três moléculas. Esses canais produzem: o íon pai, os íons que possuem um hidrogênio a mais e um hidrogênio a menos do que o íon pai, o íon  $HCO^+$ , o íon  $H_2O^+$  e o íon que chamamos de X<sup>+</sup>: OH<sup>+</sup> para o ácido fórmico,  $NH_2^+$  para a formamida e  $CH_3^+$  para o acetaldeído.

No estudo da molécula do HCOOH [?] não foi possível determinar as energias experimentais de ionização e de abertura do canal que forma o íon com um hidrogênio a mais



(a) Orbitais 10a' do HCOOH, HCONH $_2$ e HCOCH $_3$ no estado fundamental.



(b) Orbitais 2a"do HCOOH<sup>+</sup> e HCONH<sub>2</sub><sup>+</sup> e 10a' do HCOCH<sub>3</sub><sup>+</sup> no estado fundamental.

Figura 5.10: Orbitais moleculares ocupados de mais alta energia das moléculas neutras e iônicas do HCOOH, HCONH<sub>2</sub> e HCOCH<sub>3</sub>.

que o íon pai (m/q=47). Entretanto foi verificado que estes canais são abertos com energias próxima à 11,12 eV, que era a mínima energia obtida na linha de luz TGM na época. Na seção 4.1, ao compararmos as energias experimentais e teóricas dos canais que foram abertos na fragmentação do DCOOD e HCOOH, verificamos que os valores encontrados são iguais ou muito próximos. Como a energia experimental de ionização do DCOOD e de formação do (DCOOD)·D<sup>+</sup> foi, respectivamente, 11,20 eV e 10,92 eV, estes resultados confirmam, que para o HCOOH, e energia de formação destes íons está próxima de 11,12 eV.

O íon que possui um hidrogênio a mais do que o íon pai é formado antes da molécula ionizada, exceto para o acetaldeído, que possui o menor potencial de ionização. Esse resultado é verificado com dados experimentais para a formamida, o acetaldeído e para o ácido fórmico deuterado. Para o ácido fórmico não deuterado, é previsto teoricamente que o íon  $(\text{HCOOH}) \cdot \text{H}^+$  também é formado antes do íon pai, além disso, acreditamos que o seu comportamento seria análogo ao do DCOOD, como ocorre na formação de outros íons.

O potencial de ionização da formamida e do acetaldeído possuem valores próximos, 10,14 eV e 10,10 eV, respectivamente. Como analisado anteriormente, o potencial de ionização do ácido fórmico é um pouco maior, em torno de 11,12 eV. Para as três moléculas estudadas o hidrogênio perdido inicialmente é o que pertence ao radical em comum (HCO-). Assim como na formação do íon pai, o hidrogênio é perdido primeiro no acetaldeído com 10,84 eV, seguido pela formamida em 11,24 eV e por fim no ácido fórmico em 12,24 eV. O HCO<sup>+</sup> é formado em energias próximas no ácido fórmico, 12,62 eV e na formamida 12,60 eV, já para o acetaldeído é formado com um valor cerca de 1 eV menor, em 11,62 eV. Os canais que produzem o íon X<sup>+</sup> são formados em energia diferentes: o  $CH_3^+$ , proveniente do acetaldeído em 14,08 eV; o  $NH_2^+$ , proveniente da formamida, em 15,86 eV e o  $OH^+$ , proveniente do ácido fórmico em 18,01 eV. Uma explicação para que as energias de abertura dos canais do acetaldeído sejam menores do que as energias dos correspondentes canais do ácido fórmico e da formamida também pode está na diferença de simetria do orbital ocupado de maior energia que é do tipo  $\sigma$  no acetaldeído e do tipo  $\pi$  no ácido acético e na formamida, fazendo com que a quebra da ligação seja favorecida para o acetaldeído.

A energia experimental de produção do íon  $H_2O^+$  do ácido fórmico, da formamida e do acetaldeído é respectivamente 12,46 eV, 12,58 e 12,56 eV. Esse valores são próximos da energia teórica de ionização da molécula de água 12,57 eV. A energia teórica de formação do íon  $H_2O^+$ , proveniente da fragmentação da molécula do ácido fórmico é 12,91 eV, portanto um valor próximo da abertura do canal experimental. Já para a formamida e para acetaldeído os valores teóricos de formação deste íon são, respectivamente, 13,49 eV (e 14,07 eV) e 13,13 eV (e 15,90 eV), portanto energias maiores do que as obtidas experimentalmente. Estes resultados indicam que o íon  $H_2O^+$  é proveniente de ionização da água devido à contaminação das amostras de formamida e acetaldeído por água. Já no caso do ácido fórmico, parte desse íon pode ser produzido pela ionização da água, mas também deve existir a formação do canal  $H_2O^+ + CO$ .

Utilizando os gráficos RIY, que foram apresentados na referência [?] para o ácido fórmico e nas seções 5.2 para o acetaldeído e 5.1, para a formamida, é possível simular o efeito da fragmentação dessas moléculas, causada por fótons com diferentes energias que atingem a molécula simultaneamente, como aconteceria se essas amostras fossem expostas à radiação solar. Na Tabela 5.13 apresentamos alguns canais de fragmentação, que são comuns às três moléculas e os respectivos percentuais de produção para a faixa de energia de 11,34 eV a 16,84 eV, também comum às três moléculas.

Tabela 5.13: Percentual de produção dos principais caminhos de ionização e fragmentação do ácido fórmico, formamida e acetaldeído induzidos por fótons com energias entre 11,34 e 16,84 eV.

НСООН			HCONH <sub>2</sub>			CH <sub>3</sub> COH		
m/q	Caminho	Prod. (%)	m/q	Caminho	Prod. (%)	m/q	Caminho	Prod. (%)
46	$\rm HCOOH^+ + e^-$	$51,\!99$	45	$\mathrm{HCONH}_2^+ + e^-$	$56,\!58$	44	$CH_3COH^+ + e^-$	39,20
29	$COH^+ + OH + e^-$	$20,\!17$	17	$\mathrm{NH}_3^+ + \mathrm{CO} + e^-$	$23,\!99$	29	$\mathrm{HCO^{+} + CH_{3} + e^{-}}$	31,73
45	$\rm COOH^+ + H + e^-$	21,26	29	$\mathrm{HCO^{+}} + \mathrm{NH}_{2} + e^{-}$	8,25	43	$CH_3CO^+ + H + e^-$	17,79
18	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{+} + \mathrm{CO} + e^{-}$	$5,\!53$	44	$\rm{CONH}_2^+ + \rm{H} + e^-$	$9,\!15$	15	$CH_3^+ + HCO + e^-$	$5,\!46$
47	$(\rm HCOOH) \cdot \rm H^+ + e^-$	$0,\!69$	16	$\mathrm{NH}_2^+ + \mathrm{HCO} + e^-$	0,09	16	$\mathrm{CH}_4^+ + \mathrm{CO} + e^-$	2,83
17	$OH^+ + COH + e^-$	0,01	46	$(\mathrm{HCONH}_2)\cdot\mathrm{H}^+ + e^-$	0,78	45	$(CH_3COH) \cdot H^+ + e^-$	$1,\!27$
			18	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{+} + \mathrm{CN} + e^{-}$	0,74	18	$H_2O^+ + HCCH + e^-$	0,34

O íon pai é sempre o mais produzido, sendo que a sua produção corresponde para a ácido fórmico e a formamida a mais de metade da produção total de íons, 51,99% e 56,58%, respectivamente. Nessa faixa de energia, no acetaldeído a produção do íon pai é um pouco menor, 39,20% do total de íons produzidos. O  $\text{HCO}^+$  é o segundo íon mais produzido na fragmentação do ácido fórmico e acetaldéido, com, respectivamente, 20,17% e 31,73% da produção. Na formamida esse é o terceiro íon mais produzido, representando 8,25% da produção total e sendo superado pela produção do  $\text{NH}_3^+ + \text{CO} + \text{e}^-$ , que representa 23,99% da produção total. Já na fragmentação do ácido fórmico e do acetaldeído o terceiro íon mais abundante é aquele que é perdido um hidrogênio, representando, respectivamente, 21,26% e 17,79% do total de íons. Para a formamida este é o quarto íon mais abundante representa 5,46% da produção. O íon que denominamos X<sup>+</sup>:  $\text{CH}_3^+$  para o acetaldeído, representa 5,46% da produção total;  $\text{NH}_2^+$  para a formamida representa 0,09% da produção total e OH<sup>+</sup> para o ácido fórmico representa 0,69%, 0,78% e 1,27% da produção total do ácido fórmico, formamida e acetaldeído, respectivamente.

Finalizamos esta análise com o percentual de produção do íon  $H_2O^+$  que representa, respectivamente, 5,33%, 0,74% e 0,34% da produção total de íons do ácido fórmico, formamida e acetaldeído. A produção deste íon na fragmentação do ácido fórmico possui um percentual alto quando comparada com a produção advinda da fragmentação da formamida e do acetaldeído. Esse íon, pode ser proveniente da ionização da molécula de água, oriunda da contaminação das amostras, mas é interessante observar que para o ácido fórmico, o íon  $H_2O^+$ 

(m/q=18), corresponde ao íon X<sup>+</sup> (OH<sup>+</sup>, m/q=17) adicionado de um hidrogênio. Íons correspondentes (X<sup>+</sup> mais um hidrogênio) são formados na fragmentação da formamida, NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e do acetaldeído CH<sub>4</sub><sup>+</sup>, representando, respectivamente, 20,12% e 2,34% da produção total. O percentual de produção dos canais que não foram apresentados nestas tabelas correspondem a menos de 1% da produção total.

### Capítulo 6

# Fotofragmentação e Fotoionização do CH<sub>3</sub>COOH na Região da Valência: A formação de Dímeros e a Comparação com o CH<sub>3</sub>COH

Iniciamos este capítulo com um estudo teórico e experimental da fotofragmentação e fotoionização do  $CH_3COOH$ . O ácido acético, depois do ácido fórmico, é o mais simples dos ácidos carboxílicos. Ele difere do acetaldeído por conter um átomo oxigênio a mais na sua estrutura molecular. Deste modo, na seção 6.2 fazemos um o estudo comparativo dos processos de fotofragmentação e fotoionização na região da valência do ácido acético e do acetaldeído, que possuem em comum o grupo funcional acetil ( $CH_3CO$ -). E, finalizamos o capítulo com o estudo sobre a possível formação de dímeros de ácido acético no aparato experimental.

### 6.1 Ácido Acético

O ácido acético, que possui o grupo metil em substituição ao hidrogênio ligado ao carbono do ácido fórmico e massa molecular 60 u, é um dos mais simples dos ácidos carboxílicos. Composto por 7 átomos e 32 elétrons, apresenta duas estruturas estáveis: CIS e TRANS. Ambas possuem simetria planar  $C_S$ : o átomo de hidrogênio do grupo metil (CH<sub>3</sub>) que está eclipsado com o grupo carbonil (C=O) pertence ao plano molecular. Os outros dois átomos



Figura 6.1: Estruturas moleculares dos isômeros TRANS e CIS do ácido acético.

de hidrogênio do grupo metil estão fora do plano, como mostra a Figura 6.1.

As moléculas nas formas TRANS e CIS diferem entre si por um isomerismo rotacional da ligação C-OH. Apesar de previsões teóricas anteriores, a primeira observação experimental do isômero na forma CIS só foi reportada em 2003, no trabalho de Maçôas *et al.* [?]. Encontramos na literatura uma divergência sobre a forma do isômero mais estável, aquele que possui menor energia. Segundo Moçôas [?] e Fang *et al.* [?] o isômero TRANS é o mais estável. Este último, utilizando o método computacional MP2 e a função de base cc-pVDZ, determina que a forma TRANS é mais estável por 6 kcal/mol ( $\approx 0.26$  eV) em relação á forma CIS. Já Leach *et al.* [?] utilizam, em seu trabalho, a forma CIS, nos cálculos de otimização de geometria, por assumir ser o isômero mas estável. Turi *et al.* [?] realizaram diversos cálculo *ab initio*, e os melhores cálculos, utilizando o método MP2 e a função de base 6311G++(d,p), indicam que forma CIS é mais estável por 6,1 kcal/mol ( $\approx 0.26$  eV). Neste trabalho, utilizando um cálculo B3LYP e função de base 6-311++G(3df, 3pd), encontramos que a forma mais estável é a TRANS. A barreira de energia entre as formas TRANS e CIS foi de 0,21 eV para a molécula neutra no estado fundamental.

As geometrias de equilíbrio do isômero TRANS neutro e ionizado, ambos no estado fundamental são apresentadas na Tabela 6.1. A geometria de equilíbrio da molécula neutra obtida neste trabalho, utilizando o método DFT e função de base 6-311++G(3df, 3pd), está de acordo com a geometria teórica, usando o MP2 e a função de base cc-pVDZ, e a experimental, obtida pelo método de Difração de Elétrons. Os valores nos parênteses, nas colunas dois e três, indicam o valor absoluto da diferença entre os parâmetros geométricos teórico e experimental. A maior diferença, entre os resultados obtidos neste trabalho e o experimental foi 0,017 Å para o comprimento da ligação  $r(C_1-C)$  e 1° para o ângulo  $C_1CO_1$ .

	CH <sub>3</sub> COOH			$\rm CH_3COOH^+$
Parâmetros Geométricos	DFT	MP2/cc-pVDZ [?]	Difração de Elétrons [?]	DFT
r(C=O)	1,202(0,012)	1,214(0,000)	$1,214{\pm}0,003$	1,248(0,046)
$r(C-O_1)$	1,356(0,008)	1,361(0,003)	$1,364{\pm}0,003$	1,285(-0,071)
$r(O_1-H)$	0,969(0,00)	0,974(0,00)	0,97	0,979(0,010)
$r(C_1-C)$	1,503(0,017)	1,508(0,012)	$1,520{\pm}0,005$	1,493(0,064)
$r(C_1-H_1)$	1,085(-)	-	-	1,089(0,004)
$r(C_1-H_2)$	1,090(-)	-	-	1,095(0,005)
$r(C_1-H_3)$	1,090(0,012)	-	$1,102{\pm}0,012$	1,095(0,005)
$O_1CO$	$122,3^{\circ}(0,5^{\circ})$	$122,9^{\circ}(0,1^{\circ})$	$122,8^{\circ}$	$123,1^{\circ}(0,8^{\circ})$
$C_1CO$	$126,1^{\circ}(0,5^{\circ})$	$126,2^{\circ}(0,4)$	$126,6^{\rm o}\pm0,6^{\rm o}$	$116,4^{\circ}(9,7^{\circ})$
$C_1CO_1$	$111,6^{\circ}(1,0^{\circ})$	$110,9^{\circ}(0,3^{\circ})$	$110,6^{\circ}\pm0,6^{\circ}$	$120,4^{\circ}(8,8^{\circ})$
$\rm CO_1 H$	$107,0^{\circ}(0,0^{\circ})$	$104,5^{\circ}(2,5^{\circ})$	$107,0^{\rm o}$	$115,1^{\circ}(8,1^{\circ})$
$H_1C_1C$	109,6°(-)	-	-	$112,2^{\circ}(2,6^{\circ})$
$H_2C_1C$	109,8°(-)	-	-	$106,5^{\circ}(-8,8^{\circ})$
$H_3C_1C$	109,8°(-)	-	-	$106,5^{\circ}(-8,8^{\circ})$

Tabela 6.1: Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do ácido acético no estado fundamental. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

Na última coluna desta tabela apresentamos a geometria da molécula ionizada no estado fundamental obtida neste trabalho. Nesse caso, os valores entre parêntesis indicam a diferença entre os parâmetros geométricos das moléculas ionizada e neutra. O comprimento da ligação dupla r(C=O) aumenta, quando a molécula ioniza, enquanto o comprimento da ligação simples r(C-O) diminui. A diferença entre os comprimentos das ligações simples e dupla entre os átomos de carbono e oxigênio é de 0,154 Å na molécula neutra. Este valor diminui para 0,037 Å na molécula ionizada, ou seja, o caráter de dupla ligação é perdido. O mesmo comportamento foi observado na ionização do ácido fórmico [?] e da formamida (presente trabalho). Observamos também que a diferença entre os ângulos  $H_XC_1C$  é mais acentuada no íon <sup>1</sup>. Na molécula neutra, o ângulo formado com o hidrogênio pertencente ao plano molecular ( $H_1C_1C$ ) é 0,2° menor do que o ângulo formado com os hidrogênios fora do plano. No íon esse ângulo passa a ser 5,7° maior.

Apresentamos, na Figura 6.2, espectros de massa do ácido acético, obtidos para diferentes valores de energia na região do UVV utilizando a técnica PEPICO. A amostra foi obtida no laboratório Sigma Aldrich, com pureza de 99,8%, segundo o fabricante. Observamos, nesses espectros, que mais íons são formados com a aumento da energia. Identificamos a produção de 17 íons com razão massa carga diferente, entretanto, só foi possível observar os canais de

 $<sup>^{1}</sup>$ Onde X = 1 representa o átomo de hidrogênio do grupo metil que pertence ao plano molecular e X = 2 e 3, representam os átomos de hidrogênio fora do plano.



Figura 6.2: Espectros de massa do ácido acético na região da valência obtidos para diferentes energias.

fragmentação dos íons com as seguintes razões massa carga: 61, 42, 40, 31, 29, 28, 18, 16, 60, 45, 43 e 15. Sendo os quatro últimos os íons mais abundantes, que faremos um estudo teórico e experimental.

O espectro PIY na região de energia entre 10,20 e 10,90 eV, obtido para a pressão variando entre  $4,4\cdot10^{-6}$  e  $5,0\cdot10^{-6}$  mbar, com passo em energia de 0,02 eV e tempo de aquisição de



Figura 6.3: Espectro da produção parcial de íons do ácido acético, fótons com energia entre 10,20 eV e 10,90 eV.

cada passo de 450 s, Figura 6.3, nos permite determinar a energia de aparecimento dos íons com razão massa cargo 60, 61 e 105. O estudo destes dois últimos íons (m/q = 61 e 105) será desenvolvido na seção 6.3. O espectro da intensidade relativa da produção parcial dos íons mais abundantes é apresentado na Figura 6.4(a), enquanto o espectro dos íons menos abundante é apresentado na Figura 6.4(b). Ambos, para a energia variando entre de 11,12 e 21,48 eV e obtidos para a pressão na câmara experimental entre  $9.8 \times 10^{-8}$  e  $1.4 \times 10^{-7}$  mbar. O passo em energia foi de 0,04 eV e o tempo de aquisição de cada passo 100 s. Com estes espectros aferimos as energias de aparecimento dos íons, que são apresentadas nas Tabelas 6.2 e 6.3, para os íons menos e mais abundantes, respectivamente. A incerteza estimada para as energias de aparecimento dos íons é de 0,05 eV.

Na terceira coluna da Tabela 6.2 apresentamos as energias experimentais de aparecimento dos íons menos abundantes, obtidas neste trabalho, utilizando a técnica PEPICO. Comparamos esses resultados com outros resultados experimentais encontrados na literatura. Na quarta coluna, apresentamos energias obtidas por diferentes autores e na quinta, as energias obtidas por Leach *et al.* [?], que fazem um estudo do ácido acético semelhante ao nosso. Eles utilizaram radiação síncrotron para fragmentar a amostra em fase gasosa e um espectrômetro de massa de quadrupolo para coletar os íons produzidos. Leach *et al.* [?] também reportam resultados teóricos utilizando cálculos do limiar termoquímico.

		Energia (eV)		
m/q	Íon	PEPICO	Diversos (NIST)	PIMS [?]
61	$(CH_3COOH) \cdot H^+$	10,24	-	-
42	$\rm CHCOH^+$ ou $\rm CH_2CO^+$	13,08	10,8±0,1 [?]	-
40	$\rm CCO^+$	$15,\!62$	-	-
31	$\rm CH_3O^+$ ou $\rm CH_2OH^+$	$15,\!10$	12,05±0,10 [?]	$14,\!99{\pm}0,\!12$
29	$\rm HCO^+$	$16,\!14$	-	$15,\!91{\pm}0,\!13$
28	$\rm CO^+$ ou $\rm C_2H_4^+$	$15,\!54$	$15,30{\pm}0,1[?]$	-
18	$H_2O^+$	$12,\!46$	-	-
16	$CH_4^+$ ou $O^+$	12,90	12,31 [?]	-

Tabela 6.2: Energias de aparecimento dos íons menos abundantes resultantes da fotofragmentação do ácido acético.

No nosso experimento o íon com razão massa carga 42 foi produzido a partir de 13,08 eV. Esse valor de energia está acima dos valores encontrados na literatura, 10,80 eV, obtido por Villen e Akopyan [?] usando a técnica PIMS e 11,09 eV, valor teórico calculado no limiar termoquímico por Leach. O pico referente a este íon não está presente nos espectros de massa, Figura 6.2, nas energias 11,48 eV e 12,48 eV, o que confirma que, no nosso experimento, esse



Figura 6.4: Espectro da produção relativa do CH<sub>3</sub>COOH, fótons com entre 11,12 eV e 21,50 eV.

íon não é produzido nas energias estimadas pelos autores acima.

A energia de aparecimento do íon com razão massa carga 31 foi 15,10 eV, valor próximo ao obtido por Leach *et al.* [?], 14,99 eV. Ambos valores estão acima do valor experimental 12,05 eV, obtido por impacto de elétrons [?]. Dois possíveis íons, com razão massa carga 31, podem ser formados:  $CH_3O^+$  e  $CH_2OH^+$ . Leach *et al.* [?] determinam que os valores teóricos do limiar termoquímico, dos respectivos íons são 13,64 eV e 12,26 eV. Estes valores estão abaixo do valor experimental obtido bombardeando a amostra com fótons (15,10 eV), mas a energia do íon  $CH_2OH^+$  está próxima da energia experimental encontrada por impacto de elétrons (12,05 eV).

A energia de formação do íon com razão massa carga 28 (CO<sup>+</sup> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>) obtida neste trabalho foi 15,54 eV, que é 0,24 eV maior do que a energia obtida por Shigorin *et al.* [?], utilizando impacto de elétrons, para o íon CO<sup>+</sup>. Leach *et al.* [?], determinam por cálculos termoquímico que a energia de aparecimento do íon C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> é 15,53 eV e a do íon CO<sup>+</sup> é 15,27 eV, portanto ao comparar o seu resultado com a energia obtida por Shigorin descarta a produção do íon C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>. O nosso resultado experimental demonstra que também é possível que o íon C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> seja produzido.

A energia de aparecimento do íon com razão massa carga 16, 12,90 eV, está acima do valor experimental 12,31 eV, reportado por Zha *et al.* [?] e do teórico 12,13 eV, reportado por Leach. Ressaltamos ainda que os íons com razão massa carga 13 e 12, que foram observados por Leach *et al.* [?], não foram observados no nosso experimento. Já os íons com razão massa carga 46, 44, 32 e 17 foram detectados, mas devido a baixa intensidade não foi possível determinar a energia de abertura dos canais de fragmentação. Não encontramos dados na literatura sobre o íon com razão massa carga 18 provenientes da fragmentação do ácido acético para comparação, apesar deste íon ter sido detectados por Leach *et al.* [?]. Especificamente, a energia de aparecimento do íon com m/q=18 tem valor muito próximo ao encontrado em nossas medidas do ácido fórmico e ácido fórmico deuterado sugerindo que pode ser uma pequena contaminação de água.

Neste trabalho, encontramos que a energia de ionização experimental e teórica adiabática

Energia Teórica (eV) Energia Experimental (eV) Canal Adiab.+ZPE PEPICO Diversas(NIST) PIMS [?] m/q $CH_3COOH^+ + e^-$ 10,3310,72 $10,58 \pm 0,02$ 6010,30 $COOH^+ + CH_3 + e^ 11,7\pm0,05$ 4511,8612,2012,27±0,05 [?]  $CH_3CO^+ + OH + e^-$ 4311,4411,43 $11,4\pm0,15$ 11,4±0,05 [?]  $CH_3CO^+ + O + H + e^-$ 18,66  $CH_2COH^+ + O + H + e^-$ 21,09 $CH_3^+ + COOH + e^-$ 13,62 $14,\!54$ 14,0±0,15 [?]  $14,\!28{\pm}0,\!10$ 15 $CH_3^+ + CO + OH + e^-$ 15,08

Tabela 6.3: Energias de abertura dos canais de ionização e fragmentação do ácido acético para os íons mais abundantes.

do ácido acético foram, respectivamente, 10.30 eV e 10.33 eV. Observamos, na curva PIY, Figura 6.3, que a partir de 10,56 eV existe um aumento da produção do íon pai. Esse valor está um pouco abaixo da energia de ionização vertical calculada, 10.80 eV e próximo da energia de ionização experimental obtida por Leach et al. [?], 10,58 eV. Observamos no espectro RIY, Figura 6.4(a), que entre 11,12 e 11,54 eV, a produção do íon pai é aproximadamente constante e representa cerca de 95% da produção total de íons. A partir desta energia o seu percentual de produção relativa começa a diminuir e assim se mantém até o final da região de energia estudada. Até 13,34 eV, o íon pai é o mais produzido, quando a sua produção se iguala à do íon com razão massa carga 43. Em 14,06 eV a sua produção é superada pela produção do íon com razão massa carga 45 e em 17,14 eV é superada pela produção do íon com razão massa carga 15, quando o íon pai passa a ser o íon menos abundante e assim se mantém até 21,48 eV. Em 12,66 eV existe uma mudança na inclinação da curva RIY, o que indica um aumento na produção do íon. Leach reporta que as energias 11,6 eV e 12,7 eV correspondem a um mínimo no espectro de fotoelétrons. Esses valores de energia, no nosso espectro RIY, correspondem às duas primeiras mudanças de inclinação, 11,54 eV e 12,66 eV. Outras mudanças de inclinação ocorrem em 13,22 eV e 14,34 eV. A primeira mudança de inclinação, em 11,54 eV indica uma diminuição na produção do íon pai. Esse valor de energia está próximo da energia de abertura do canal que produz o íon com razão massa carga 43 determinada neste trabalho em 11,43 eV. Já as mudanças nas inclinações em 12,66, 13,22 e 14,34 eV podem está associadas à produção de estados excitados do íon pai. Como podemos verificar na Tabela 6.4, os estados excitados que representam a ionização de um elétron dos orbitais moleculares 3a", 2a"e 11a' são produzidos em, respectivamente, 12,11 eV, 13,35 eV e 14,35 eV. As duas primeiras energias de ionização foram calculadas usando o TDDFT e a última usando o DFT. Salientamos que os outros estados excitados são apresentados na Tabela 6.4, onde comparamos nossos resultados com resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura.

Dentre os íons mais produzidos, o segundo canal é aberto em 11,43 eV, produzindo o íon com razão massa carga 43. Os nossos resultados teóricos indicam que inicialmente é produzido o fragmento  $CH_3CO^+$ , cuja energia adiabática de abertura do canal é 11,44 eV. A partir de 21,09 eV existe uma competição com o canal que produz o íon  $CH_2COH^+$ . Os nossos valores experimental e teórico para o íon  $CH_3CO^+$  estão de acordo, sendo a diferença entre eles 0,01 eV. Esses resultados também estão de acordo com o resultado experimental obtido por Leach *et al.*, 11,45 eV. No espectro RIY, observamos que o percentual de produção desse

Orbital	Adiabática	Vertical	Vertical	He I PES [?]	Teórico
Molecular	+ ZPE	DFT	TDDFT	ISEEL spectra [?]	DFT [?]
13a'	10,33	10,80	10,80	10,84	$10,\!84$
3a"	_	12,03	$12,\!11$	12,03	12,08
2a"	_	$13,\!85$	$13,\!35$	13,84	$13,\!90$
12a'	_	$13,\!97$	$13,\!64$	$14,\!34$	14,01
11a'	_	$14,\!35$	$14,\!07$	14,80	$14,\!39$
1a"	_	$15,\!95$	$15,\!89$	16,3	$16,\!00$
10a'	_	16,20	$16,\!20$	16,4	$16,\!25$
9a'	_	$16,\!53$	16,79	17,08	$16,\!57$
8a'	_	$19,\!80$	_	_	19,86
7a'	_	23,78	—	—	$23,\!83$
6a'	_	30,87	—	—	30,91
5a'	_	33,29	—	_	33,34
$\mathrm{C1s}(\mathrm{CH}_3)$	_	280, 15	—	$291,\! 6$	269,31
C1s(C=O)	_	$283,\!55$	_	$295,\! 6$	271,70
O1s(C=O)	—	523,23	—	538,3	$512,\!38$
O1s(OH)	—	524,78	—	540,1	$513,\!94$

Tabela 6.4: Energias de ionização vertical do ácido acético nos estados fundamental e excitados. Valores dados em eV.

íon cresce até 12,66 eV, quando atinge 41,82% da produção relativa de íons. A sua produção se mantêm aproximadamente constante até 13,38 eV, quando volta a aumentar suavemente. O máximo de produção percentual relativa é atingido em 14,38 eV, representando 48,96%. A sua produção volta a cair e a partir de 17,50 eV se mantém aproximadamente constante, até o final da região de energia estudada, com 33,72% da produção total. Leach *et al.* observam que em 12,7 eV e em 14,5 eV existe alguma estrutura marcada na curva de produção de íons. Esses valores estão próximos do primeiro patamar formado no nosso espectro (12,66 eV) e do máximo de produção percentual relativa obtido (14,38 eV).

O íon COOH<sup>+</sup> (m/q=45) começa a ser observado experimentalmente em 12,20 eV, enquanto a energia adiabática de aparecimento deste íon foi 11,86 eV. O nosso resultado experimental está 0,34 eV acima do valor teórico. Entretanto este concorda com a energia de aparecimento experimental determinada por Leach que foi 11,7 eV. Por outro lado o nosso valor experimental está próximo de valor obtido por Haney e Franklin [?], via impacto de elétrons, 12,27 eV. Também está próximo do valor teórico calculado por Leach para dados termoquímicos 12,18 eV. A produção relativa desse íon cresce até aproximadamente 14,60 eV, quando atinge 28,22% da produção total. A partir dessa energia a sua produção se mantém aproximadamente constante. Esse íon é o segundo mais produzido a partir de 14,06

m/q	Caminho	Produção (%)
43	$\mathrm{CH}_3\mathrm{CO}^+ + \mathrm{OH}_+ e^-$	$35,\!87$
60	$CH_3COOH^+ + e^-$	24,82
45	$\rm COOH^+ + CH_3 + e^-$	23,13
15	$CH_3^+ + COOH + e^-$	6,14
16	$CH_4^+ + COO + e^-$	1,86
61	$(CH_3COOH)H^+ + e^-$	0,92

Tabela 6.5: Percentual de produção dos principais caminhos de fotofragmentação do ácido acético.

eV quando a sua produção se iguala à produção do íon pai.

O íon  $CH_3^+$  (m/q=15) começa a ser produzido em 14,54 eV. Calculamos dois possíveis canais para este íon, em que são gerados os fragmentos neutros COOH e CO + OH. A energia adiabática do primeiro canal foi 13,62 eV e a do segundo canal foi 15,08 eV. A nossa energia experimental está 0,92 eV acima do valor teórico obtido para o primeiro caminho e 0,54 eV abaixo do valor do segundo caminho. As energias de aparecimento termoquímica obtidas na referência [?] para o primeiro e segundo caminho foram, respectivamente, 13,51 eV e 15,08 eV. Já o valor experimental determinado por Leach *et al.* [?] foi 14,28 eV e o determinado por Zha *et al.* [?], utilizando a espectroscopia TPEPICO, foi 14,73 $\pm$ 0,15 eV, 0,19 eV acima do nosso valor experimental. Nossos resultados teóricos sugerem que o canal aberto experimentalmente em 14,54 eV é aquele em que é produzido o fragmento neutro COOH. Nesse caso é possível que a diferença de energia de 0,92 eV seja devido a uma barreira de um estado de transição existente no processo de dissociação desse íon. A produção relativa  $CH_3^+$  é crescente até aproximadamente 17,50 eV, quando estabiliza representando 11,37% da produção total. Perto desta região, em 17,14 eV a sua produção é igual à produção do íon pai, representando 10,69% da produção total.

Finalizamos apresentando os percentuais de produção dos principais caminhos de fotofragmentação e fotoionização do ácido acético considerando toda a faixa de energia estudada. Como podemos verificar na Tabela 6.5,  $CH_3CO^+$  é o íon mais produzido, com 35,87% da produção total. Os íons com razão massa carga 60 e 45 apresentam um percentual de produção bastante próximos, 24,82% e 23,13%, respectivamente. Entre os principais íons, o menos produzido é o  $CH_3^+$ , com 6,14% da produção total. A produção do íon com razão massa carga maior em uma unidade do que o íon pai representa 0,92% da produção total.
### 6.2 Comparação Entre o Ácido Acético e Acetaldeído

Nesta seção continuamos com o estudo comparativo dos processos de fotofragmentação e fotoionização na região da valência do ácido acético e do acetaldeído, que possuem em comum o grupo funcional acetil CH<sub>3</sub>CO-. Como podemos verificar na Figura 6.5, o ácido acético possui uma hidroxila ligada ao grupo acetil, enquanto o acetaldeído possui um hidrogênio. Deste modo, o ácido acético possui 32 elétrons, 8 a mais que acetaldeído (24 elétrons) e massa molecular 60 u, 16 u a mais que o acetaldeído (44 u).



Figura 6.5: Estruturas moleculares do acetaldeído e do ácido acético.

Na Tabela 6.6, comparamos os parâmetros geométricos do grupo acetil, comuns às duas moléculas e os parâmetros r(C-X) e OCX: onde X representa a hidroxila para o ácido acético e o átomo de hidrogênio para o acetaldeído. Nas duas primeiras colunas com valores numéricos dispomos a geometria de equilíbrio da molécula neutra no estado fundamental e nas duas últimas a geometria de equilíbrio do íon no estado fundamental. Os números entre parêntesis indicam o valor absoluto da diferença entre a geometria das moléculas neutras e dos íons. Verificamos que os parâmetros geométricos do grupo acetil são praticamente os mesmos para as moléculas neutras. A maior diferença ocorre no comprimento da ligação  $r(C_1H_2)$  e no ângulo OCC<sub>1</sub>, 0,003 Å e 0,7°, respectivamente. Com relação ao parâmetro X, ligado ao grupo acetil, verificamos que o comprimento da ligação r(C-OH) é 0,245 Å maior do que o comprimento da ligação r(C-H). O ângulo OCO também é maior por 2,1°.

A diferença entre os parâmetros geométricos do grupo acetil é maior quando comparamos as moléculas ionizadas. Nesse caso, a maior diferença é no comprimento da ligação r(C=O), que é maior no ácido acético por 0,054 Å. Já a diferença entre os comprimentos da ligação r(C-X) diminui. Ao ionizar, o comprimento dessa ligação aumenta para o acetaldeído e diminui para o ácido acético, de modo que a diferença cai para 0,168 Å. A diferença entre os comprimentos das ligações  $r(C_1-C)$  também aumenta, 0,018 Å. Os comprimentos das ligações

	Ne	eutra	ĺ	on
Parâmetros Geométricos	$\rm CH_3COH$	$\rm CH_3COOH$	$\rm CH_3 \rm COH^+$	$\rm CH_3COOH^+$
r(C=O)	1,203	$1,\!202(0,\!001)$	1,194	1,248(0,054)
$r(C_1-C)$	1,502	1,503(0,001)	1,511	$1,\!493(0,\!018)$
$r(C_1-H_1)$	1,087	1,085(0,002)	1,085	1,089(0,004)
$r(C_1-H_2)$	1,093	1,090(0,003)	1,096	1,095(0,001)
r(C-X)	1,111	1,356(0,245)	1,117	1,285(0,168)
$OCC_1$	$124,8^{\circ}$	$126,1^{\circ}(0,7^{\circ})$	$124,7^{\circ}$	$116,4^{\circ}(8,3^{\circ})$
$H_1C_1C$	$111,0^{\circ}$	$109,6^{\circ}(1,4^{\circ})$	$110,9^{\circ}$	$112,2^{\circ}(2,0^{\circ})$
$H_2C_1C$	$109,4^{\circ}$	$109,8^{\circ}(0,4^{\circ})$	$105,8^{\circ}$	$106,5^{\circ}(0,7^{\circ})$
OCX	$120,2^{\circ}$	$122,3^{\circ}(2,1^{\circ})$	$116,4^{\circ}$	$123,1^{\circ}(6,7^{\circ})$

Tabela 6.6: Comparação entre as geometrias de equilíbrio das molécula neutra e ionizada do acetaldeído e ácido acético no estado fundamental. O comprimento das ligações são dados em Å.

entre o carbono e os hidrogênios do grupo metil,  $r(C_1-H_1) e r(C_1-H_2)$  permanecem próximos em ambos íons. A diferença entre os ângulos também é maior nos íons, sendo essa diferença de 8,3° para o ângulo OCC<sub>1</sub> do grupo acetil e 6,7° para o ângulo OCX. No caso do ângulo OCC<sub>1</sub>, podemos considerar que o seu valor permanece constante quando o acetaldeído é ionizado e diminui na ionização do ácido acético.

Para compreender a diferença no comportamento das geometrias de equilíbrio do ácido acético e do acetaldeído neutros e ionizados, nós apresentamos nas Figuras 6.6(a) e 6.6(b) os orbitais moleculares de ocupados de mais alta energia. No acetaldeído este último orbital ocupado quase não muda a sua forma, justificando a pequena diferença entre os parâmetros geométricos da molécula neutra e ionizada. No caso do ácido acético, o orbital perde a sua principal característica de orbital não ligante  $n_O$  sobre o par de elétrons solitários do átomo de oxigênio, sugerindo uma característica  $\sigma_{OCO}$ . Esta mudança justificaria a perda da característica de dupla ligação (C=O), aproximando-se do comprimento da ligação (C-OH).

Continuamos a análise com a comparação das energias dos canais de ionização e fragmentação, Tabela 6.7, e dos percentuais de produção dos principais caminhos de fragmentação, Tabela 6.8. As energias de ionização de ambas moléculas são bastante próximas, sendo a energia de ionização experimental do ácido acético 0,2 eV maior do que a do acetaldeído. Quando consideramos a energia teórica adiabática, essa diferença aumenta para 0,28 eV. O íon pai possui o maior percentual de produção em ambas moléculas, quando consideramos os fótons com energia na faixa de 11,12 eV a 16,84 eV. Nos espectros RIY, Figuras 6.4(a) e 5.4(a), para o ácido acético e acetaldeído respectivamente, verificamos que em ambos casos



(a) Orbitais 10a' do CH<sub>3</sub>COH e 13a' do CH<sub>3</sub>COOH no estado fundamental.



(b) Orbitais 10a' do  $CH_3COH^+$  e 13a' do  $CH_3COOH^+$  no estado fundamental.

Figura 6.6: Orbitais moleculares ocupados de mais alta energia das moléculas neutras e ionizadas do  $CH_3COH$  e do  $CH_3COOH$ .

as curva correspondentes aos íons pai, diminuem com o aumento da energia.

A energia de aparecimento experimental do radical acetil  $CH_3CO^+$  (m/q=43) proveniente do ácido acético é maior 0,59 eV do que quando este íon é produzido pelo acetaldeído. Quando consideramos a energia adiabática essa diferença aumenta para 0,70 eV. Considerando a região de energia destacada anteriormente, no acetaldeído esse íon é o terceiro mais produzido, representando 17,32% da produção e no ácido acético é o segundo íon mais produzido com 36,62% da produção total.

 $O CH_3^+$  também está presente na fragmentação de ambas moléculas, e é o quarto íon mais produzido na fragmentação do acetaldeído. Representa 5,25% da produção do acetaldeído e 1,38% da produção do ácido acético. A energia experimental de aparecimento do  $CH_3^+$  é maior 1,82 eV quando este íon é proveniente do ácido acético. No cálculo da energia adiabática, para ambas moléculas, consideramos dois possíveis canais, que produzem fragmentos neutros diferentes: CO + H e COH, para o acetaldeído, e CO + OH e COOH, para o ácido

CH<sub>3</sub>COOH CH<sub>3</sub>COH Caminho Caminho Teo. Exp. Teo. m/qExp. m/q $(CH_3COH) \cdot H^+ + e^ (CH_3COOH) \cdot H^+ + e^-$ 10,1661 10,2445\_ \_  $CH_3COH^+ + e^ CH_3COOH^+ + e^-$ 10,10 10,0510,3010,33 4460  $CH_3CO^+ + H + e^-$ 10,74 $CH_3CO^+ + OH + e^-$ 4310,844311,4311,44 $CH_3^+ + CO + H + e^ CH_3^+ + CO + OH + e^-$ 1512,7214,381514,5415,0815 $CH_3^+ + COH + e^-$ 12,7213,2015 $CH_3^+ + COOH + e^ 14,\!54$  $13,\!62$  $HCO^+ + CH_3 + e^ COOH^+ + CH_3 + e^-$ 2911,6211.734512,2011,86

Tabela 6.7: Comparação entre as energias dos canais de ionização e fragmentação do acetaldeído e do ácido acético. Os valores de energia são dados em eV.

Tabela 6.8: Percentual dos principais caminhos de fotofragmentação do acetaldeído e do ácido acético.

CH <sub>3</sub> COH - 10,20 - 16,84 eV				CH <sub>3</sub> COOH - 11,12 - 21,5 eV			
m/q	Caminho	Produção (%)	m/q	Caminho	Produção (%)		
44	$CH_3COH^+ + e^-$	41,42	60	$CH_3COOH^+ + e^-$	37,77		
29	$\mathrm{HCO^{+} + CH_{3} + e^{-}}$	30,52	45	$\rm COOH^+ + CH_3 + e^-$	$17,\!59$		
43	$\rm CH_3CO^+ + H^+ e^-$	17,32	43	$\rm CH_3CO^+ + OH+ e^-$	36,62		
15	$CH_3^+ + HCO + e^-$	5,25	15	$CH_3^+ + COOH + e^-$	1,38		
16	$\mathrm{CH}_4^+ + \mathrm{CO} + e^-$	2,72	16	$CH_4^+ + COO + e^-$	1,71		
45	$(CH_3COH)H^+ + e^-$	1,33	61	$(CH_3COOH)H^+ + e^-$	1,35		

acético. Em ambos casos as energias adiabáticas indicam que o canal aberto experimentalmente em 12,72 eV para o acetaldeído e 14,54 eV para o ácido acético é o segundo.

Comparamos também o caminho de fragmentação do acetaldeído que produz o íon  $HCO^+$ , m/q=29, com o caminho de fragmentação do ácido acético que produz o íon  $COOH^+$ , m/q=45. Os dois caminhos produzem o mesmo fragmento neutro, o  $CH_3$ . O íon  $COOH^+$ , que é um produto da fragmentação do ácido acético, possui energia experimental de aparecimento 0,58 eV maior do que a energia de aparecimento do íon  $HCO^+$  produto da fragmentação do acetaldeído. Quando consideramos a energia adiabática essa diferença cai para 0,20 eV. Uma possibilidade para essa discrepância entre os resultados experimental e teórico é a existência de um estado de transição no caminho de fragmentação que produz o íon  $COOH^+$ , com um máximo de energia, que não foi considerado nos nossos cálculos; esse estado de transição não deve existir na produção do íon  $HCO^+$ . O íon  $COOH^+$  também é produzido na fotofragmentação do ácido fórmico, pela perda do hidrogênio ligado ao carbono, com energia de aparecimento experimental 12,22 eV [?], próxima à energia de aparecimento do íon proveniente do ácido acético, pela perda do grupo metil ligado ao carbono equivalente.

O íon com razão massa carga 29 é o segundo mais produzido na fragmentação do ace-

taldeído, na faixa de energia destacada, representando 30,52% da produção total. Já o íon com razão massa carga 45 é o terceiro mais produzido na fragmentação do ácido acético, nessa faixa de energia, com 17,59% da produção total. Ressaltamos que o íon com razão massa carga 29 também foi produzido na fotofragmentação do ácido acético, porém com intensidade muito pequena nessa faixa de energia, representado apenas 0,03% da produção total, e com a sua energia de aparecimento experimental 16,14 eV.

CH	$H_3$ COOH <sup>+</sup>	-	C	$H_3COH^+$	
Orbital	DFT	TDDFT	Orbital	DFT	TDDFT
13a'	10,80	10,80	10a'	10,09	10,09
3a"	$12,\!03$	$12,\!11$	2a"	$13,\!04$	$12,\!91$
2a"	$13,\!85$	$13,\!35$	9a'	13,89	$13,\!48$
12a'	$13,\!97$	$13,\!64$	8a'	$14,\!96$	$14,\!95$
11a'	$14,\!35$	$14,\!07$	1a"	$15,\!15$	$15,\!14$
1a"	$15,\!95$	$15,\!89$	7a'	16,08	$16,\!17$
10a'	$16,\!20$	$16,\!20$	6a'	18,81	_
9a'	$16,\!53$	16,79	5a'	$23,\!53$	_
8a'	19,80	_	4a'	$31,\!63$	—
7a'	23,78	—	_	—	_
6a'	$30,\!87$	—	_	—	—
6a'	33,29	—	_	—	—
$\mathrm{C1s}(\mathrm{CH}_3)$	$280,\!15$	—	$C1s(CH_3)$	$279,\!98$	—
C1s(C=O)	$283,\!55$	—	C1s(C=O)	$282,\!25$	—
O1s(C=O)	523,23	—	O1s	$523,\!39$	—
O1s(OH)	524,78	_	_	—	—

Tabela 6.9: Energias teóricas de ionização vertical do acetaldeído e ácido acético nos estados fundamental e excitados. Valores dados em eV.

O íon com razão massa carga 16,  $CH_4^+$ , também foi produzido em ambos processos de fragmentação, com pouca intensidade, 2,72 e 1,71% do total de íons do acetaldeído e do ácido acético. As respectivas energias de aparecimento experimentais foram, 12,32 e 12,90 eV. Os íons que possuem um hidrogênio a mais que o íon pai, também foram observados no processo de fotoionização das duas moléculas, representando 1,60% da produção do acetaldeído e 0,92% da produção do ácido acético, com as energias experimental de aparecimento de 10,16 eV e 10,24 eV, respectivamente.

Uma última comparação é sobre os potenciais de ionização vertical desses dois sistemas. Na Tabela 6.9 apresentamos nossos resultados dessas energias de ionização estimadas usando os método DFT e TDDFT. Em particular percebemos que o primeiro potencial de ionização do acetaldeído é razoavelmente menor do que o do ácido acético. Por outro lado, o segundo potencial de ionização do ácido acético é cerca de 1 eV menor do que o do acetaldeído. Isso faz com que alguns dos principais caminhos de fragmentação do ácido acético sejam abertos após o segundo potencial de ionização.

### 6.3 Formação de Dímeros de Ácido Acético

Assim como o ácido fórmico, é bem conhecido na literatura que o ácido acético, em fase gasosa, forma dímeros. Do ponto de vista experimental, estudos de dímeros do ácido acético, envolvendo diferentes técnicas como, por exemplo, difração de elétrons [?], espectroscopia de massa por fotoionização [?] e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier [?], são encontrados na literatura. Por outro lado, no estudo teórico de dímeros de ácido acético, diversos cálculos semi-empíricos e *ab initio* tem sido empregados [?, ?, ?, ?, ?].



Figura 6.7: Estrutura molecular do dímero do CH<sub>3</sub>COOH.



Figura 6.8: Ions resultantes da fragmentação de dímeros do ácido acético.

No trabalho de Xu e Yang [?] é empregada simulação computacional, incluindo o método do orbital molecular semi-empírico e método Monte Carlo, para investigar a formação de agregados do ácido acético na fase gasosa, líquida e em dióxido de carbono. Eles propõem, na fase gasosa, oito diferentes geometrias de equilíbrio para o dímero do ácido acético, calculadas pelo método PM6. Destas, seis estruturas são estáveis, sendo a estrutura cíclica do dímero do ácido acético, apresentada na Figura 6.7, a mais estável. Trabalhos teóricos que empregam de outros métodos computacionais como o MP2(FULL) [?] confirmam que, em fase gasosa, essa é a estrutura mais estável, de forma que limitamos o presente estudo a esta forma.

A geometria de equilíbrio da forma cíclica mais estável do dímero do ácido acético possui simetria  $C_{2h}$  e duas ligações fortes de hidrogênio do tipo O-H···O. Na Tabela 6.10 apresentamos as geometrias de equilíbrio para o dímero do ácido acético em sua forma cíclica, bem como para os sistemas (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup> e (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup>COO. Estas duas estruturas, que desempenham um papel importante na formação de dímeros, são apresentadas nas Figuras 6.8(a) e 6.8(b). Na segunda, terceira e quarta coluna da Tabela 6.10 apresentamos, respectivamente, as geometrias de equilíbrio teórica, obtidas empregando os métodos DFT e MP2(FULL), e a geometria experimental, obtida por difração de elétrons. Nestas colunas, os valores entre parênteses indicam o valor absoluto da diferença entre os parâmetros teóricos e experimentais.

		1		03	
	Dín	nero do $CH_3COOH$		$(CH_3COOH) \cdot H^+$	$(CH_3COOH) \cdot H^+COO$
Parâmetros	DFT	MP2(FULL) [?]	Difração de		DFT
Geométricos	6-311++G(d,p)	6-21G**	Elétrons [?]	6-31	1++G(d,p)
$r(C_1\text{-}C_2)$	1,502(0,004)	1,4992(0,007)	$1,506{\pm}0,005$	1,471(0,031)	1,472(0,030)
$r(C_2-O_1)$	1,224(0,007)	1,2334(0,002)	$1,\!231{\pm}0,\!003$	1,283(0,059)	1,282(0,058)
$r(C_2-O_3)$	1,319(0,015)	1,3269(0,007)	$1,\!334{\pm}0,\!004$	1,283(0,036)	1,282(0,037)
$r(C_1\text{-}H_2)$	1,090(0,012)	1,0868(0,015)	$1,\!102{\pm}0,\!015$	1,087(0,003)	1,087(0,03)
$r(C_1-H_1)$	1,085	1,0830	-	1,087(0,002)	1,087(0,002)
$r(\mathrm{C_1}\text{-}\mathrm{H_3})$	1,090	1,0868	-	1,097(0,007)	1,096(0,006)
$r(O_3-H_5)$	1,002(0,03)	0,9944(0,04)	1,03	0,974(0,028)	0,981(0,021)
$r(O_1-H_4)$	1,659	1,6938	-	0,974(0,685)	0,980(0,679)
$r(O_1-O_3)$	2,242(0,017)	-	2,259	2,264(0,022)	2,252(0,010)
$r(O_3-O_4)$	2,660(0,024)	2,6882(0,004)	$2,\!684{\pm}0,\!010$	-	2,844
$\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2\mathrm{O}_1$	$122,91^{\circ}(0,7^{\circ})$	$123,05^{\circ}(0,6^{\circ})$	$123,\!6^{\mathrm{o}}{\pm}0,\!8^{\mathrm{o}}$	$118,04^{\circ}(4,87^{\circ})$	$118,54^{\circ}(4,37^{\circ})$
$C_1C_2O_3$	$113,36^{\circ}(0,4^{\circ})$	$112,53^{\circ}(0,6)$	$113,\!0^{\mathrm{o}}{\pm}0,\!8^{\mathrm{o}}$	$118,05(4,69^{\circ})$	$118,61^{\circ}(5,25^{\circ})$
$O_1C_2O_3$	$123,74^{\circ}(0,3^{\circ})$	$124,42^{\circ}(1,0^{\circ})$	$123,\!4^{\rm o}$	$123,90^{\circ}(0,16^{\circ})$	$122,84^{\circ}(0,9^{\circ})$
$\mathrm{C_2O_3H_5}$	$110,69^{\circ}(0,7^{\circ})$	$109,27^{\circ}(0,7^{\circ})$	$110,0^{\mathrm{o}}$	$117,50^{\circ}(6,81^{\circ})$	$114,76^{\circ}(4,07^{\circ})$
$\mathrm{H}_{1}\mathrm{C}_{1}\mathrm{C}_{2}$	110,13°	$109,74^{o}$	-	$110,47^{\circ}(0,34^{\circ})$	$110,40^{\circ}(0,27^{\circ})$
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{C}_{1}\mathrm{C}_{2}$	$109,54^{\circ}$	$109,38^{\circ}$	-	$110,41^{\circ}(0,87^{\circ})$	$110,41^{\circ}(0,87^{\circ})$
$\mathrm{H}_{3}\mathrm{C}_{1}\mathrm{C}_{2}$	$109,57^{\circ}$	$109,38^{\circ}$	-	$107,29^{\circ}(2,28^{\circ})$	$107,51^{\circ}(2,06^{\circ})$

Tabela 6.10: Geometria de equilíbrio da molécula neutra e ionizada do ácido acético no estado fundamental. Os comprimentos das ligações são dados em Å.

A geometria de equilíbrio teórica obtida neste trabalho, utilizando o método DFT/B3LYP e a função de base 6-311++G(d,p), está de acordo com a geometria teórica obtida pelo método MP2(FULL) e a experimental obtida por difração de elétrons. A menor diferença entre a geométrica teórica e experimental foi de 0,004 Å para a ligação entre os carbonos  $(C_1-C_2) = 0,3^{\circ}$  para o ângulo  $O_1C_2O_3$ . Já a maior diferença foi de 0,015 Å, no comprimento da ligação  $C_2-O_3 = 0,7^{\circ}$  para os ângulos  $C_1C_2O_1 = C_{23}H_5$ .



Figura 6.9: Espectros de massa do ácido acético para as energia 10,50 eV e 10,80 eV.

Na Figura 6.9 apresentamos dois espectros de massa do ácido acético obtidos para as energias 10,50 e 10,80 eV. Na energia 10,50 eV, observamos que são produzidos íons com razão massa carga 61 e 105. O íon pai, razão massa carga 60, só é produzido no espectro de 10,80 eV. Logo, estes espectros indicam que íons com razão massa carga maior que o íon pai são produzidos para baixos valores de energias, nos quais íons resultantes da fotoionização dos monômeros não são produzidos.

No trabalho de Guan *et al.* [?] é apresentado um estudo muito próximo ao desenvolvido neste trabalho. A fotoionização e fotoionização dissociativa de dímeros do ácido acético é estudada, utilizando a radiação síncrotron na região do ultravioleta de vácuo e a espectroscopia de massa de fotoionização utilizando um espectrômetro de massa por tempo de voo de reflexão (RTOF-MS). Porém neste trabalho, a amostra é inserida por meio de um jato supersônico criando um feixe contendo agregados de ácido acético, enquanto no nosso trabalho, *a priori*, a amostra injetada na câmara experimental por um jato efusivo deveria ser composta apenas por monômeros do ácido acético. Contudo, como desejamos estudar a possibilidade de formação de dímeros no sistema, aumentamos a pressão de injeção do gás molecular para que a concentração de dímeros fosse aumentada.

Guan et al. apresentam um espectro de massa para a energia 11,7 eV, onde são observados

íons com razão massa carga 60, 61, 105 e 121. Destacamos que o íon com razão massa carga 121 é proveniente de trímeros de ácido acético. Outro espectro de massa para a energia 12,4 eV é apresentado. Além dos íons citados, para essa energia, aparece também o íon com razão massa carga 103. Aqui, concentraremos o estudo na formação dos íons com razão massa carga 60, 61 e 105, que são observados nos nossos espectros de massa.

Nas Figuras 6.8(a) e 6.8(b), apresentamos a estrutura molecular dos íons com razão massa carga 61 e 105. A geometria de equilíbrio do íon pai (m/q=60) foi apresentada na seção 4.2 e a geometria de equilíbrio dos íons com razão massa carga 61 e 105 são apresentadas, respectivamente, nas duas últimas colunas da Tabela 6.10. Os valores nos parênteses indicam a diferença absoluta entre os parâmetro do dímero neutro no estado fundamental e destes íons, também no estado fundamental.

Verificamos que os comprimentos das ligações entres os átomos CH<sub>3</sub>COO são praticamente os mesmos para os íons com razão massa carga 61 e 105, diferindo no máximo de 0,001 Å. Em relação à molécula de dímero neutra, a distância entre os carbonos, C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> diminui de 0,30 Å. Já o comprimento da ligação C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> aumenta e o da ligação C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> diminui, de modo que ambas têm o mesmo comprimento, 1,283 Å e 1,282 Å para os respectivos íons com razão massa carga 61 e 105. Verificamos um comportamento análogo para as ligações O<sub>3</sub>-H<sub>5</sub> e O<sub>1</sub>-H<sub>4</sub>, que nos íons possuem o mesmo comprimento, 0,974 Å para o íon com razão massa carga 61 e um pouco maior para o 105, 0,980 Å. Em relação aos ângulos destacamos que o formado entre os átomos O<sub>1</sub>C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem uma pequena variação de menos de 1° quando a molécula é ionizada. Já os ângulos C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>O<sub>1</sub> e C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, diminuem e aumentam de aproximadamente 5°, de modo que esses ângulos são iguais em cada íon, aproximadamente, 118,05° (m/q=61) e 118,61° (m/q=105).

Nas Figuras 6.10(a) e 6.10(b), exibimos espectros de massa do ácido acético para as energia 11,5 eV e 15,0 eV, respectivamente e para diversos valores de pressão na câmara experimental, que são indicados no gráfico. Quando moléculas de ácido acético são fragmentadas por fótons com energia 11,5 eV, Figura 6.10(a), apenas os íons com razão massa carga 60 e 61 são formados. Neste espectro, que está normalizado pelo íon com razão massa carga 60, verificamos que, com o aumento da pressão, a intensidade do íon com razão massa carga 61 também aumenta. O mesmo comportamento, para este íon, é observado, no espectro obtido para energia de 15,0 eV.

Uma análise mais precisa da influência da pressão na produção dos íons  $(CH_3COOH)\cdot H^+$  e  $COOH^+$  é feita com as Figuras 6.11 e 6.12, em que, respectivamente, exibimos os gráficos das



Figura 6.10: Espectros de massa do  $CH_3COOH$  na região da valência, para diferentes pressões.

áreas relativas dos íons com razão massa carga 61 e 45 em função da pressão. Estes gráficos foram obtidos de maneira análoga ao apresentado no estudo de dímeros do DCOOD, seção 4.2, onde desconsideramos no cálculo da área total a área do íon com razão massa carga 61, uma vez que consideramos que este é proveniente da fragmentação do dímero. Na Figura 6.11 apresentamos os gráficos para as energias 11,5 eV e 13,0 eV e 15,0 eV e 17,5 eV, onde podemos observar que para todas as energias apresentadas as áreas relativas aumentam com o aumento da pressão.

Em relação ao íon COOH<sup>+</sup>, foram obtidos gráficos da área relativa em função da pressão



Figura 6.11: Área relativa do  $(CH_3COOH) \cdot H^+$ , em função da pressão, para diferentes energias.



Figura 6.12: Área relativa do COOH<sup>+</sup> em função da pressão, para diferentes energias.

para os seguintes valores de energia 13,0 eV, 15,0 eV e 17,5 eV, uma vez que em 11,5 eV este íon não é produzido. Observamos que, com o aumento da pressão, a área relativa associada ao COOH<sup>+</sup> permanece aproximadamente constante, ou seja, a produção deste íon não depende fortemente da pressão. Resultado semelhante foi obtido para o íon COOD<sup>+</sup> na fragmentação do ácido fórmico deuterado, conforme discutimos anteriormente.

m/q	Caminhos	Energia (eV)			
		DFT	PEPICO	RTOF-MS [?]	
105	$(CH_3COOH)_2 + h\nu \rightarrow (CH_3COOH)H^+ \cdot COO + CH_3 + e^-$	9,55	$\lesssim 10{,}20$	$10,\!37{\pm}0,\!05$	
61	$(CH_3COOH)_2 + h\nu \rightarrow (CH_3COOH) \cdot H^+ + CH_3COO + e^-$	$10,\!65$	10,26	$10,\!55{\pm}0,\!05$	
	$(CH_3COOH)_2 + h\nu \rightarrow (CH_3COOH) \cdot H^+ + CH_3 + CO_2 + e^-$	$10,\!01$	10,26	$10,\!55{\pm}0,\!05$	
60	$(CH_3COOH)_2 + h\nu \rightarrow CH_3COOH^+ + CH_3COOH + e^-$	$10,\!96$	10,33	$10,72{\pm}0,05$	
	${ m CH_3COOH} + h  u  ightarrow { m CH_3COOH^+} + e^-$	$10,\!34$	10,33	$10,72{\pm}0,05$	

Tabela 6.11: Energias de abertura de canais de ionização e fragmentação do  $CH_3COOH$  e do  $(CH_3COOH)_2$ .

Os espectros apresentados nas Figuras 6.9 e 6.3 (seção 6.1) foram obtidos em um tempo de luz posterior ao dos espectros 6.10(a) e 6.10(b). No experimento, é possível determinar a janela máxima de tempo de voo, e consequentemente, a máxima razão massa carga dos íons a serem detectados. Entretanto, quanto maior é a janela de detecção, menor é a contagem dos íons. Por isso, em geral, calibramos o experimento para que sejam detectados íons com tempo de voo pouco maior do que o íon pai. Nesse sentido, quando realizamos as primeiras medidas, por exemplo, Figuras 6.10(a) e 6.10(b), a janela de tempo de voo não permitia coletar íons com razão massa carga 105, como foi possível na Figura 6.9. Por outro lado, quando aumentamos a janela de detecção, não obtemos espectros para diferentes pressões, pois, ao invés do estudo da pressão, optamos pela obtenção do espectro PIY, Figura 6.3, para uma pressão mais elevada que nos permite determinar a energia de abertura dos canais que produzem os íons com razão massa carga 60, 61 e 105.

Finalizamos esta seção fazendo uma análise teórica e experimental da energia de aparecimento dos íons  $CH_3COOH^+$ ,  $(CH_3COOH)\cdot H^+$  e  $(CH_3COOH)H^+\cdot COO$ . As energias experimentais de aparecimento destes íons estão listadas na Tabela 6.11, juntamente com as energias teóricas obtidas neste trabalho usando o método DFT e com energias experimentais obtidas por Guan *et al.* [?] usando um RTOF-MS.

Os nossos resultados experimentais indicam que o primeiro canal aberto é o do íon mais massivo (m/q=105), e, para a menor energia obtida nos espectros PIY, (Figura 6.3) 10,20 eV, esse íon já é produzido. Como a intensidade de produção é baixa em 10,20 eV, concluímos que a energia experimental de aparecimento do (CH<sub>3</sub>COOH)H<sup>+</sup>·COO é menor, porém próxima de 10,20 eV. Esse resultado experimental está de acordo com a energia teórica de formação desse íon, 9,55 eV, proveniente de um dímero, que resulta no seguinte canal: (CH<sub>3</sub>COOH)H<sup>+</sup>·COO + CH<sub>3</sub> +  $e^-$ . Entretanto, a energia experimental obtida por Guan *et al.* [?] está um pouco acima dos valores experimental e teórico determinados neste trabalho, 10,37 eV. O segundo íon formado é o (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup>, massa carga 61, cuja a energia experimental de aparecimento obtida neste trabalho é 10,26 eV. Para este íon obtemos duas energias teóricas, 10,65 eV e 10,01 eV, correspondente aos respectivos caminhos (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COO +  $e^-$  e (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> +CO<sub>2</sub> +  $e^-$ . O valor experimental obtido neste trabalho está 0,39 eV, abaixo da energia teórica obtida para o primeiro caminho de fragmentação. Já o valor experimental RTOF-MS [?] está apenas 0,10 eV abaixo do valor teórico deste primeiro caminho de fragmentação. Em relação ao segundo caminho a energia experimental obtida neste trabalho está 0,25 eV acima do valor teórico. Quando comparamos as energias experimentais PEPICO e RTOF-MS, temos que a energia de aparecimento obtida neste trabalho está 0,29 eV abaixo da energia obtida por Guan *et al.*. Entretanto, no nosso espectro PIY, observamos uma mudança de inclinação em 10,48 eV, que indica uma aumento na produção do íon (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup>, este valor está apenas 0,07 eV abaixo da energia de aparecimento obtida por Guan *et al.* [?]. Logo, os nossos resultados sugerem que, inicialmente, em 10,26 eV é aberto o canal que produz os fragmentos neutros CH<sub>3</sub> +CO<sub>2</sub>, e, em 10,48 eV, existe uma competição com o canal que produz o fragmento neutro CH<sub>3</sub>COO.

Por fim, é produzido o íon pai, cuja energia de ionização experimental é 10,33 eV. Neste caso, também calculamos duas energias teóricas provenientes de dois caminhos diferentes. Quando consideramos que esse íon é resultante da ionização de um monômero, CH<sub>3</sub>COOH  $+ h\nu \rightarrow$  CH<sub>3</sub>COOH<sup>+</sup> +  $e^-$ , a energia teórica obtida é 10,34 eV, que está de acordo com o resultado experimental. Quando consideramos que este íon é proveniente da fragmentação de um dímero, (CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> +  $h\nu \rightarrow$  CH<sub>3</sub>COOH<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COOH +  $e^-$ , a sua energia teórica de aparecimento é 10,96 eV, logo acima da energia experimental. A energia experimental de formação deste íon obtida por Guan *et al.*, 10,72 eV, está acima do valor experimental determinado neste trabalho, e entre os valores teóricos obtidos para os dois caminhos.

Algumas evidências apresentadas nesta seção como, por exemplo, o aumento da produção do íon com razão massa carga 61 com a pressão e a sua energia de aparecimento, que é menor do que a energia de aparecimento do íon pai, bem como a detecção do íon com razão massa carga 105, nos levam a concluir que o íon com razão massa carga 61, que aparece nos espectros de massa, possui uma contribuição da fragmentação de dímeros do ácido acético. Em especial, o fato do íon com razão massa carga 61 possuir energia de aparecimento experimental menor do que a do íon pai (m/q=60), e cálculos DFT confirmarem que a energia de aparecimento do íon 61, proveniente da fragmentação de um dímero deve ser menor do que a energia de ionização do ácido acético, evidenciam que a presença do pico 61 nos espectros de massa não é principalmente devido a presença do isótopo  $^{13}$ C pois, neste caso, as energias de aparecimento dos íons com razão massa carga 60 e 61 deveriam ser iguais.

# Capítulo 7

# Fotofragmentação e Fotoionização do DCOOD na Borda 1s do Oxigênio: A Formação de Dímeros

Neste capítulo, o nosso objetivo é investigar a dinâmica de fragmentação do DCOOD excitado no caroço e verificar a produção de íons que podem ser provenientes de dímeros do ácido fórmico deuterado. Para isso, realizamos o estudo da fotoionização e fotofragmentação do DCOOD na borda K do oxigênio, para diversos valores de pressão na câmara experimental. Moléculas do ácido fórmico duplamente deuterado foram bombardeadas por fótons com energia na faixa do raio-X moles, mais especificamente de 530 a 550 eV, de modo que elétrons do orbital 1s do oxigênio são excitados para orbitais mais energéticos ou para o contínuo ocasionando a ionização ou a ionização dissociativa da molécula.

Inicialmente, obtemos espectros de produção total dos íons (TIY<sup>1</sup>) em função da energia dos fótons, que apresentamos na próxima seção. Neste caso, todos os íons produzidos são coletados, sem discriminá-los por sua razão massa carga, e esta intensidade é apresentada em função da energia dos fótons. Como os espectros TIY obtidos na linha de luz SGM possuem baixa resolução, não sendo resolvidos vibracionalmente, comparamos as estruturas observadas em nossos espectros com espectros de alta resolução encontrados na literatura e apresentamos uma compilação dos principais resultados obtidos por outros autores. No nosso trabalho, utilizamos os espectros TIY para aferir as principais ressonâncias existentes na borda do oxigênio. Assinalamos os valores de energia em que essas ressonâncias ocorrem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Do inglês, Total Ion Yield.

e obtemos espectros de massa de coincidência simples (PEPICO) e duplas (PEPIPICO) para as energias correspondentes às ressonâncias e valores de energias selecionadas abaixo e acima da primeira ressonância.

Em seguida, apresentamos os espectros PEPICO e PEPIPICO nas seções 7.2 e 7.3, respectivamente. Como foi visto anteriormente na seção 3.6, em altas energias os espectros de coincidências simples e duplas contém eventos espúrios, provenientes de falsas coincidências. Como essas falsas coincidências podem ter duas origens distintas, uma associada à eficiência de detecção de elétrons e íons e outra associada à resolução de multi-pulsos do equipamento, efetuamos nos espectros PEPICO as duas correções apresentadas na seção 3.6. Ressaltamos que, os espectros de massa PEPICO, seção 7.2, Figuras 7.2, 7.5(a) e 7.5(b) são apresentados sem o tratamento das coincidências abortadas, porém nos espectros de produção relativa da mesma seção, que são obtidos a partir do cálculo das áreas dos picos no espectros de massa PEPICO foram obtidos de espectros corrigidos. Nos espectros de massa PEPIPICO, na seção 7.3, realizamos apenas a correção de coincidências especiais associada à resolução de multi-pulsos do equipamento. Devido ao baixo número de eventos de coincidências triplas, a correção de coincidências triplas abortadas não foi feita nos espectros PEPIPICO e PEPICO. Em relação ao tratamento do ruído, nos espectros de massa PEPICO foi considerada uma linha base na altura do ruído que foi subtraída do espectro. Já nos espectros PEPIPICO eventos com uma única coincidência foram subtraído dos espectros. Todo o tratamento dos dados de alta energia tais como correções devido a eventos de falsa coincidência, subtração de ruído, cálculo das áreas dos picos nos espectros PEPICO e PEPIPICO, barras de erro e inclinações das figuras de coincidências dos espectros PEPICO foram feitos em programas em linguagem FORTRAN desenvolvidos, especialmente, para o tratamento desses dados. Os gráficos, foram gerados nos programas Igor Pro e Origin, a partir dos dados de saída do Fortran.

#### 7.1 Produção Total de Íons

A Figura 7.1 mostra o espectro da produção total de íons do ácido fórmico duplamente deuterado, com as principais transições eletrônicas identificadas, para dois valores diferentes de pressão na câmara experimental, 2,6 e 9,1  $\times$  10<sup>-6</sup> mbar. Estes espectros foram obtidos para a faixa de energia de 528 a 550 eV, com passo em energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 0,5 s por passo. Ambos espectros foram calibrados de acordo com espectros

NEXAFS<sup>2</sup> obtidos por Prince *et al.* [?], de modo que o primeiro pico, correspondente à transição  $\pi^*(C=O)$ , foi definido como sendo 532,17 eV <sup>3</sup>. Os espectros de ionização são normalizados de maneira que os picos referentes à quarta ressonância, em ambos espectros, possuam a mesma intensidade. Na Tabela 7.1, listamos os valores de energia obtidos para as quatro ressonâncias observadas no espectro TIY, comparamos os valores obtidos por outros autores utilizando ISEELS<sup>4</sup> e NEXAFS. Apresentamos também as correspondentes transições do O1s para os orbitais moleculares desocupados, assinaladas por outros autores.



Figura 7.1: Espectro da produção total de íons do ácido fórmico duplamente deuterado, na borda k do oxigênio.

De acordo com a Tabela 7.1, verificamos que nos espectros ISEELS e NEXAFS são observadas sete ressonâncias na borda do oxigênio, enquanto no nosso espectro TIY é possível observar apenas quatro ressonâncias. Além dos quatro picos determinados no nosso espectro, entre o segundo e o terceiro pico, Prince *et al.* [?] determinam outros três picos fracos resolvidos vibracionalmente e assinalados como o estado 4s de Rydberg, sugerindo que eles têm caráter de Rydberg puro, como pouco ou nenhum componente antiligante [?]. Por sua vez no espectro ISEELS foram observados mais três ressonâncias nas energias 537,6

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Do inglês, Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure.

 $<sup>^{3}</sup>$ Os resultados obtidos por outros autores e apresentados neste capítulo foram para o ácido fórmico não deuterado. Entretanto, do ponto de vista da estrutura eletrônica, as transições do O1s assinaladas no espectro TIY não são influenciadas pela troca do hidrogênio pelo deutério.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Do inglês, Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy.

eV, 539,6 eV e 547 eV. As duas últimas são assinaladas, respectivamente como transições  $O1s(C-OD) \rightarrow Rydberg$  altamente excitados e  $O1s(C=O) \rightarrow \sigma^*(C=O)$ . Enquanto a primeira coincide como o estado vibracional  $4s + \nu_3(C = Ostretch)$  assinalado por Prince *et al.*, mas foi assinalado como sendo uma transição  $O1s(C=O) \rightarrow Rydberg$  altamente excitados por Ishii e Hitchcock [?].

Tabela 7.1: Energias e assinaturas do espectro da produção total de íons do DCOOD na borda K do oxigênio. As energias foram calibradas para a ressonância  $\pi^*$  (C=O) em 532,17

	ev [i].									
	$2,6\cdot 10^{-6}~{\rm mbar}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$ mbar	ISEELS [?]	NEXAFS [?]						
Pico		Energia	(eV)		Assinatura					
1	$532,\!17$	$532,\!17$	532,1	532,17	$O1s(C=O) \rightarrow \pi^*C=O$ [?]					
2	535,47(3,30)	535,27(3,10)	535, 3(3, 2)	$535,\!37(3,\!20)$	$O1s(C-OD) \rightarrow 3sRydberg/\sigma^*(DCO)$ [?]					
	-	-	-	537,16	4s(C=O) [?]					
	-	-	-	537,34	$4s + \nu_3(C = Ostretch)$ [?]					
	-	{		537,54	$O1s(C=O) \rightarrow Rydberg altamente excitado [?]$					
					$4s+2\nu_3(C=Ostretch) \ [?]$					
3	$538,\!68(6,\!51)$	538,60(6,43)	538,3(6,2)	538,37(6,20)	$O1s(C-OD) \rightarrow 3p$ [?]					
	-	-	$539,\! 6$	-	$O1s(C-OD) \rightarrow Rydberg altamente excitado [?]$					
4	542,55(10,38)	542,05(9,88)	542,1(10,0)	$542,3(10,13)\pm0,2$	$O1s(C-OD) \rightarrow \sigma^*(C-O)$ [?]					
	-	-	547	-	$O1s(C=OD) \rightarrow \sigma^*(C=O)$ [?]					

O primeiro pico, correspondente à transição  $O1s(C=O) \rightarrow \pi^*(C=O)$ , foi calibrado, em nosso espectro, em 532,17 eV. Prince *et al.* [?] concluem que a ausência de estruturas vibracionais na ressonância O1s  $\pi$  é preferencialmente devido estados excitados adicionais para moléculas grandes e não devido a longos tempo de vida ou a estados excitados serem dissociativos. A largura da primeira ressonância no trabalho de Prince [?] foi 1,1 eV, enquanto no nosso obtemos 1,46 e 1,54 eV para os espectros obtidos as pressões  $2,6 \times 10^{-6}$  e  $9,1 \times 10^{-6}$ mbar, respectivamente.

O segundo pico corresponde à transição  $O1s(C-OD) \rightarrow 3s/\sigma^*(DCO)$ , com provável contribuição de excitações do oxigênio do grupo carbonil O1s(C=O) para outro estado excitado [?]. No nosso trabalho, este pico é localizado em 535,47 eV no espectro obtido com a pressão  $2,6\times10^{-6}$  mbar, quando a pressão na câmara foi aumentada para  $9,1\times10^{-6}$  mbar, foi observado um deslocamento de 0,2 eV para baixa energia. A largura desta ressonância obtida por Prince foi 1,6 eV, enquanto a obtida neste trabalho foram 1,87 e 1,98 eV, para os espectros obtidos as pressões  $2,6\times10^{-6}$  e  $9,1\times10^{-6}$  mbar, respectivamente. Este pico é mais largo que os primeiro e que os outros picos  $\pi$ , o que sugere que o estado é dissociativo ou, que contém contribuição devido às transições O 1s (OD) 3  $\sigma$  [?].

A ausência de estrutura fina na ressonância 3s (OD) sugere que estados excitados são não ligantes e possivelmente sofrem dissociação ultrarrápida. Para moléculas grandes, como o DCOOD, a quebra pode não apenas ocorrer para a ligação OD, mas também para a ligação CO. Os dois orbitais mais altos ocupados têm característica de oxigênio não ligante, enquanto do terceiro ao quinto estados têm característica  $\sigma(CO)$ ,  $\pi(CD_3) \in \sigma(OD)$ , respectivamente. É, portanto, razoável esperar que o primeiro orbital desocupado terá substancialmente característica CO antiligante, favorecendo a quebra desta ligação.

Outros dois picos menos definidos, 3 e 4, localizados, respectivamente, em 538,68 eV e 542,55 eV, no espectro obtido à baixa pressão, correspondem às transições para os estados de Rydberg e  $\sigma^*(C=O)$ , respectivamente. Para estas ressonâncias também foi observado um deslocamento para baixa energia, porém os deslocamentos foram menores do que o que ocorreu na ressonância  $3s/\sigma^*(DCO)$ .

# 7.2 Espectros PEPICO - Borda do Oxigênio 1s

Nesta seção apresentamos os espectros de coincidência simples, em que um íon é coletado em coincidência com um elétron quando a amostra foi bombardeada por fótons com energia capaz de excitar um elétron do orbital 1s de um dos oxigênios. Iniciamos com os espectros de massa, Figura 7.2, onde podemos verificar a razão massa carga de todos os íons produzidos e comparar os perfis dos picos para cinco valores diferente de energia. Essas energias correspondem às quatro ressonâncias na borda do oxigênio que foram observadas neste trabalho e um valor de energia abaixo da primeira ressonância, 528,67 eV.

Observamos, para valores de energia acima e abaixo da primeira ressonância (532,17 eV), um alargamento dos picos, que ocorre de forma acentuada para os íons com razão massa carga 14, 18 e 30. Esse alargamento pode está relacionado à distribuição inicial em energia cinética e às diferentes orientações do vetor velocidade dos íons formados. Outra causa do alargamento dos picos pode ser devido ao efeito de quase alinhamento das moléculas [?, ?]. Por outro lado, as intensidades dos picos não variam de maneira significativa em função da energia, com exceção do íon com razão massa carga 30.

Observamos, também, nos espectros de massa íons com razão massa carga ímpar. Estes íons podem resultar da fragmentação do ácido fórmico não deuterado (HCOOH) ou podem ser íons duplamente carregados. Entretanto, como íons duplamente carregados têm tempo de vida curto é mais provável que os íons com razão massa carga ímpar sejam resultantes



Figura 7.2: Espectros de massa do DCOOD na região do caroço para diferentes energias, pressão  $1.3\,\times\,10^{-5}$ mbar.

da fotofragmentação do ácido fórmico não deuterado. Devido à baixa produção os íons com razão massa carga ímpar não foram analisados.

Uma vez que o nosso interesse principal no estudo desta molécula na região do caroço é determinar a formação de dímeros, mostramos, nas Figuras 7.3(a) e 7.3(b), regiões do espectros de massa obtidos para as pressões  $1,3 \times 10^{-5}$  e  $2,3 \times 10^{-6}$  mbar e para a energia abaixo da primeira ressonância, 530,7 eV. Estes espectros estão normalizados pelo íon com razão massa carga 30. Com o aumento da pressão, observamos um aumento significativo na altura do pico correspondente ao íon (DCOOD)·D<sup>+</sup>, que possui um deutério a mais que o íon pai. Enquanto as alturas de outros picos, como a do CO<sup>+</sup> e a do COO<sup>+</sup> diminuem, com o aumento da pressão. Outros picos permanecem com a altura constante, como as dos íons com razão massa carga 29, 31 e 32.

Como as intensidades dos íons produzidos estão associadas às áreas dos picos no espectro de massa, o percentual de produção de cada íon (ou a área relativa) é analisado nos espectros de produção relativa que foram obtidos para dois valores diferentes de pressão, Figuras 7.4(a) e 7.4(b). A área relativa de cada fragmento, com o respectivo erro, foi obtida usando a equação 4.1, apresentada no estudo de dímeros do ácido fórmico deuterado na região da valência. Podemos verificar o comportamento geral da produção dos íons para diferentes valores de energia dos fótons. Verificamos que a intensidade da produção dos íons não é alterada de maneira significativa com o aumento da energia, tendo um comportamento diferenciado o íon



Figura 7.3: Espectros de massa do DCOOD, para a energia 530,7 eV e as pressões  $1,3 \times 10^{-5}$  e  $2,3 \times 10^{-6}$ .

com razão massa carga 30 para a energia correspondente à primeira ressonância, de acordo, também, com o observado nos espectros de massa.

Selecionamos os espectros da intensidade relativa dos íons com razão massa carga 18, 30 e 50, nas Figuras 7.5(a) e 7.5(b), com o intuito de obter uma análise mais detalhada da sua produção em função da energia dos fótons e da pressão. Observamos que a produção do íon com razão massa carga 18 (OD<sup>+</sup>) permanece constante com o aumento da pressão, enquanto a produção dos íons com razão massa carga 30 e 50, aumentam com a pressão. A intensidade máxima de produção do (DCOOD)·D<sup>+</sup> aumenta de 0,32% para 0,95% e a do DCO<sup>+</sup> aumenta



(a) Pressão 1,3×10<sup>-5</sup> mbar.



(b) Pressão  $2,3 \times 10^{-6}$  mbar.

Figura 7.4: Espectro da intensidade relativa da produção de íons do DCOOD em função da energia dos fótons na borda do Oxigênio 1s.



(b) Íon com razão massa carga 50.

Figura 7.5: Espectro da intensidade relativa da produção de íons do DCOOD em função da energia dos fótons na borda do Oxigênio 1<br/>s. Espectros obtidos para as pressões  $3,6\times10^{-6}$  <br/>e $1,1\times10^{-5}$ mbar.



Figura 7.6: Intensidades relativas dos íons com razão massa carga 12, 20, 30 e 50 em função da pressão, para energia em torno de 542,5 eV (ressonância  $\sigma^*(C=O)$ ).

de 26,87% para 30,04%, quando a pressão é aumentada de 1,1 para  $3,3 \times 10^{-5}$  mbar. Em relação à produção do íon com razão massa carga 30, o aumento da produção com a pressão é mais acentuado para energias acima da segunda ressonância. Em relação à variação da produção com a energia, os íons com razão massa carga 30 e 50 possuem um comportamento semelhante, com um pico de produção na primeira ressonância. Enquanto a produção do íon com razão OD<sup>+</sup> (m/q=18) possui um pico em produção na terceira ressonância. A quebra da molécula favorecendo a produção do OD<sup>+</sup> nessa ressonância pode está relacionada com a transição do elétron, que, como vimos na seção anterior, para essa ressonância, é assinalada como sendo do orbital O1s(C-OD).

Nos espectros das intensidades relativas da Figura 7.6, apresentamos as áreas relativas em função da pressão para a energia 542,5 eV, que corresponde à quarta ressonância na borda 1s

do oxigênio. Nestes espectros a pressão variou entre  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar e  $1,2 \times 10^{-5}$  mbar. Vemos que a produção dos íon com razão massa carga 12 (C<sup>+</sup>) diminui, enquanto as produções dos íons com razão massa carga 20, 30 e 50, aumentam, com o aumento da pressão. Como este gráfico representa uma produção relativa, é esperado que se a produção de alguns íons aumenta devido ao aumento da pressão, a produção de outros íons deve diminuir.

A análise do comportamento dos espectros de coincidência simples na borda 1s do oxigênio, apresentados neste seção, de um modo geral, confirmam que a pressão influencia nos resultados obtidos, o que corrobora nossa suposição de que parte dos íons são gerados a partir da fragmentação de dímeros de ácido fórmico deuterado. Na seção seguinte, continuamos a investigação sobre a formação de dímeros no aparato experimental, analisando a influência da pressão nos espectros de coincidências duplas.

# 7.3 Espectros PEPIPICO - Borda do Oxigênio 1s

Nos espectros PEPIPICO é possível identificar pelo tempo de voo os pares de íons formados em coincidência. A forma dessas figuras de coincidência, bem como as suas inclinações, permitem identificar qual a rota de fragmentação seguida pelos íons, de acordo com a teoria apresentada na seção 2.5. Apresentamos um espectro de coincidência dupla nessa seção, para um único valor de pressão e de energia, onde podemos verificar as diferentes formas das figuras de coincidências. Os dados dos íons em dupla coincidência serão apresentados em forma de tabela, para dois valores de pressão e para as energias correspondentes as ressonâncias  $\pi^*(C=O)$ ,  $\sigma^*(C=O)$  e para valores de energia abaixo e acima dessas ressonâncias; entretanto todas as figuras de coincidência foram analisadas. Informações que não constam nessas tabelas, devido ao volume de dados, foram utilizadas para confecções de alguns gráficos apresentados nesta seção.

Na Figura 7.7 apresentamos um espectro PEPIPICO da molécula do DCOOD para um valor de energia 0,70 eV acima da ressonância  $\pi^*$  (C=O), onde é possível verificar as chamadas ilhas de coincidência. Na Figura 7.8, apresentamos regiões do espectro PEPIPICO, nas quais é possível verificar a forma das figuras de dupla coincidência. Qualitativamente observamos que as figuras mais intensas e definidas ocorrem para os íons com razão massa carga 2, 12, 16, 28 e 30 produzidos em coincidência com um deutério. Verificamos também a coincidência entre os pares de íons (30,28), (30,30) e, com menor definição, (46,30) e (44,30). A soma da razão massa carga destes pares de coincidência excede a massa do monômero do ácido fórmico deuterado (48 u), o que sugere que estas coincidências podem ser provenientes da fragmentação de dímeros. Nestes espectros é apresentada apenas metade da figura de coincidência dos íons que possuem a mesma razão massa carga, como é o caso do par (30,30), mas ao obter o percentual de produção toda a área é considerada.



Figura 7.7: Espectro PEPIPICO do DCOOD, obtido para a energia 532,87 eV e a pressão  $1,1\times10^{-5}$  mbar.

O percentual de produção de íons em dupla coincidência (PDCY <sup>5</sup>) é determinado de maneira análoga ao apresentado na equação 4.1, na investigação de dímeros do DCOOD na valência, seção 4.2. O percentual de coincidência duplas (PDCY) está associado às áreas das figuras formadas nos espectros PEPIPICO, dado pela seguinte equação

$$A_{r_{ij}} = \left(\frac{A_{ij}^{+}}{A_{t}^{+}} \pm \frac{\sqrt{A_{ij}^{+}} + A_{ij}^{+} \times ER}{A_{t}^{+}}\right) \times 100\%$$
(7.1)

onde  $A_{ij}^+$  é o número de eventos de coincidência dos íons  $i \in j$ ,  $A_t^+$  é o número total de todos os eventos de coincidência,  $\sqrt{A_{ij}^+}/A_t^+$  representa o erro Poissônico do próprio processo estatístico de aquisição dos dados e ER = 2 - 4% representa o erro estimado para o processo de tratamento dos dados [?]. Neste trabalho consideramos ER = 4%.

O número de eventos de coincidência de um par de íons é obtido projetando a figura que

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Do inglês, Partial Double Coincidence Yield.



Figura 7.8: Regiões de coincidência do espectro PEPIPICO do DCOOD, obtido para a energia 532,87 eV e a pressão  $1,1 \times 10^{-5}$  mbar.

representa o par de íons no espectro de duplas coincidências ao longo dos eixos  $t_2$  e  $t_1$ , e, em seguida, esses espectros das projeções são somados e o o espectro resultado é dividido por dois. A área do novo espectro, obtido após a divisão representa o número de eventos de dupla coincidência de determinado par. Esse procedimento foi apresentado na seção 3.6, para efetuar as correções devido a falsas coincidências. Os espectros das projeções das figuras de duplas coincidências também são usados para obter a inclinação dessas figuras. Neste caso, obtemos a largura a meia altura ( $\Delta t_2$ ) do espectro da projeção ao longo de eixo  $t_2$  e a largura a meia altura ( $\Delta t_1$ ) do espectro da projeção ao longo de eixo  $t_1$ , as inclinações ( $\alpha_{exp}$ ) dessas figuras são obtidas dividindo as larguras, ou seja,  $|\alpha_{exp}| = \Delta t_2/\Delta t_1$ . Como salientado, o percentual de produção relativa de íons em dupla coincidência e as inclinações das figuras de dupla coincidência foram obtidos em programas desenvolvidos em linguagem FORTRAN.

Quantitativamente as intensidades das coincidências duplas podem ser comparadas nas Tabelas 7.2 e 7.3, nas quais listamos todos os pares de íons que apresentaram o percentual de produção maior ou igual a 0,5% da produção total, os respectivos percentuais de produção e a inclinação experimental das figuras de coincidência. Estas grandezas foram obtidas para as energias correspondentes às ressonâncias  $\pi^*(C=O)$  e  $\sigma^*(C=O)$  e para a energia 3,5 eV abaixo e 50,0 eV acima da ressonância  $\pi^*(C=O)$ . A Tabela 7.2 foi obtida para a pressão na câmara experimental em torno de  $1,1\times10^{-6}$  mbar e a Tabela 7.3 para  $1,2\times10^{-5}$  mbar.

		528,67	eV	532,17	eV	542,27	eV	587,87	eV
Ío	ns	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $	PDCY (%)	$ lpha_{exp} $	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $
2	2	4,25	0,88	5,66	1,25	4,06	$1,\!11$	4,93	1,00
<b>2</b>	12	11,83	1,00	10,90	1,00	8,37	1,05	11,19	1,00
<b>2</b>	14	1,36	$^{2,40}$	1,35	$2,\!46$	1,38	2,27	1,10	2,29
2	16	18,71	$1,\!63$	17,43	$1,\!42$	13,94	1,53	18,56	$1,\!42$
<b>2</b>	18	1,57	$2,\!00$	1,47	1,29	1,95	$1,\!93$	$1,\!63$	1,93
<b>2</b>	28	12,39	0,88	12,91	1,00	$11,\!49$	0,94	13,82	0,88
<b>2</b>	30	3,82	1,23	4,41	$1,\!15$	$5,\!88$	$1,\!46$	5,25	1,25
<b>2</b>	44	1,58	0,79	1,54	$0,\!69$	2,01	$0,\!69$	1,94	0,92
<b>2</b>	46	0,81	1,00	0,76	$1,\!27$	3,16	0,86	2,65	1,00
12	16	9,96	$1,\!45$	8,79	$1,\!37$	6,62	$1,\!28$	8,26	1,41
12	18	0,92	1,52	0,68	$1,\!30$	0,77	1,37	0,35	$1,\!65$
12	30	0,06	0,38	0,09	0,83	0,06	1,86	0,01	1,00
14	14	0,61	1,33	0,33	0,83	0,30	2,16	0,09	0,61
14	16	3,98	$0,\!94$	3,81	0,83	$3,\!90$	0,92	3,33	0,83
14	18	2,11	0,97	2,24	1,00	$2,\!68$	1,06	1,72	1,03
14	30	0,03	0,16	0,09	$0,\!19$	0,07	$0,\!63$	0,01	1,00
16	16	6,94	0,90	6,56	$1,\!15$	5,88	1,05	6,16	1,06
16	18	1,22	$1,\!12$	0,95	1,09	1,02	$0,\!93$	0,41	$1,\!17$
16	28	4,79	1,03	4,74	1,00	$^{3,59}$	1,03	4,09	0,94
16	30	5,44	0,91	6,13	0,93	5,91	1,00	$5,\!43$	1,00
18	28	2,80	0,97	2,75	0,91	$6,\!37$	0,97	4,32	0,94
18	30	1,66	$1,\!10$	1,86	1,00	6,10	0,97	3,46	1,07
28	28	0,20	0,75	0,28	0,88	0,20	$0,\!64$	0,05	$1,\!00$
28	30	0,30	1,14	0,53	1,70	$0,\!47$	1,18	0,10	$1,\!30$
30	30	0,96	1,38	1,15	$0,\!90$	0,85	1,00	0,64	$0,\!69$
30	32	0,06	$0,\!63$	0,30	$1,\!90$	0,10	$1,\!21$	0,02	1,73
30	44	0,03	0,72	0,07	4,14	0,10	1,00	0,02	$1,\!35$
30	46	0,03	0,79	0,09	1,61	0,12	1,00	0,01	$0,\!67$

Tabela 7.2: Rendimento relativo dos pares de íons e inclinações experimentais das figuras de coincidência do DCOOD, para diferentes energias e para a pressão  $1,2 \times 10^{-6}$  mbar.

		$528,\!67~{\rm eV}$		$532,\!17 \text{ eV}$		$542,27   \mathrm{eV}$		$587,87 \ eV$	
Ío	ons	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $	PDCY (%)	$ \alpha_{exp} $	PDCY (%)	$ lpha_{exp} $
2	2	4,52	1,00	3,50	$1,\!33$	$^{5,20}$	1,33	5,46	$0,\!89$
2	12	10,69	1,05	9,42	1,06	$7,\!26$	1,11	9,40	0,88
2	14	1,52	2,31	1,44	2,55	$1,\!17$	2,50	1,21	$2,\!92$
2	16	16,66	$1,\!63$	15,50	1,53	11,81	$1,\!47$	16,98	$1,\!39$
2	18	2,02	$1,\!60$	1,67	$1,\!43$	$2,\!10$	$2,\!90$	2,24	$2,\!08$
2	28	10,73	1,00	11,61	$1,\!00$	10,71	1,00	12,89	1,21
2	30	4,88	1,29	5,95	1,36	8,29	1,58	7,12	1,50
2	44	1,51	0,73	1,28	0,77	$1,\!68$	1,00	$1,\!63$	$0,\!69$
2	46	0,90	1,07	0,69	0,92	$2,\!69$	0,75	$2,\!19$	0,77
12	16	8,07	$1,\!34$	6,56	1,50	$3,\!95$	1,06	$5,\!24$	1,21
12	18	0,82	1,32	0,58	$1,\!44$	$0,\!41$	$1,\!64$	0,41	0,93
12	30	0,45	0,72	0,61	$0,\!63$	0,30	0,77	0,21	0,31
14	16	3,05	0,97	2,91	0,87	$2,\!18$	1,00	2,41	0,71
14	18	1,56	1,07	1,72	0,90	$1,\!62$	0,88	1,27	0,97
14	30	0,76	$0,\!63$	1,17	$0,\!61$	0,60	0,78	0,71	$0,\!55$
16	16	5,09	1,06	3,42	0,84	2,79	0,96	$2,\!61$	1,36
16	18	0,97	$1,\!12$	0,76	$0,\!65$	0,44	0,77	$0,\!54$	0,84
16	28	3,56	1,00	3,38	$1,\!10$	$^{2,10}$	$1,\!00$	2,99	0,97
16	30	4,56	1,07	5,00	$1,\!00$	4,44	1,00	4,32	$0,\!82$
18	28	2,36	0,94	1,93	0,94	4,70	0,97	2,79	0,85
18	30	1,98	0,91	2,44	0,86	$5,\!93$	1,00	$3,\!58$	$1,\!14$
28	28	0,75	1,29	1,11	$1,\!37$	$0,\!41$	$0,\!82$	0,99	0,59
28	30	2,34	1,07	3,29	0,92	2,52	1,04	$^{2,27}$	$1,\!00$
30	30	5,30	0,92	7,21	$1,\!15$	10,83	1,18	$6,\!46$	$1,\!00$
30	32	0,24	$1,\!00$	0,75	1,40	0,44	$0,\!57$	0,20	$1,\!22$
30	44	0,55	1,04	0,69	$4,\!29$	0,73	$0,\!94$	0,64	0,81
30	46	0,48	0,97	0,78	$1,\!27$	1,18	$1,\!15$	0,71	$1,\!35$

Tabela 7.3: Rendimento relativo dos pares de íons e inclinações experimentais das figuras de coincidência do DCOOD, para diferentes energias e para a pressão  $1.1 \times 10^{-5}$  mbar.

Em relação ao percentual de íons produzidos em coincidência, verificamos que, de maneira geral, os principais pares de íons produzidos são os mesmos para as energias apresentadas. O par de íons mais produzido é o (D<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>), que apresenta máximos de produção para as energias acima e abaixo das ressonâncias. Cerca de 18,5% da produção total quando a fragmentação ocorre para pressão mais baixa e cerca de 10,0% da produção total nos espectros obtidos com maior pressão. Nas ressonâncias  $\pi^*$  (C=O) e  $\sigma^*$  (C=O), para ambos valores de pressão, a produção desse par de íons cai, respectivamente, cerca de 1,0% e 3,5% em relação à produção abaixo da ressonância e volta a aumentar na fragmentação acima das ressonâncias. O segundo par de íons mais produzido é o (D<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>), em todas as energias e pressões apresentadas, sendo a sua produção mínima 11,49% (pressão menor) e 10,71% (pressão maior) na ressonância  $\sigma^*$  (C=O) e as máximas 13,82% e 12,89% na energia acima das ressonâncias. No espectro obtido para a pressão mais baixa, em todos os valores de energia, o terceiro par mais produzido foi o (D<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>) sendo o mínimo de 7,26% na ressonância  $\sigma^*$  (C=O) e o máximo de 10,69%, abaixo das ressonâncias. No espectro obtido para pressão mais alta, esta também foi a terceira principal coincidência, exceto na ressonância  $\sigma^*$  (C=O), representando 7,26% da produção total, enquanto o par (DCO<sup>+</sup>, DCO<sup>+</sup>) atingiu um máximo de 10,83% da produção total, sendo a terceira coincidência mais produzida.

De maneira geral, observamos que os pares mais produzidos apresentam um percentual de produção maior quando obtidos para a pressão mais baixa,  $1,2 \times 10^{-6}$  mbar. A redução dos percentuais, quando a pressão é aumentada (Tabela 7.3) deve-se principalmente ao aumento da produção dos últimos seis pares listados em ambas tabelas. Juntos, eles representam o mínimo de 9,87% da produção total na energia abaixo das ressonâncias e o máximo de 16,11% da produção total, na a ressonância  $\sigma^*$  (C=O). Quando consideramos a fragmentação obtida para a pressão mais baixa (Tabela 7.2) a produção máxima desses íons juntos é de apenas 3,23%, na ressonância  $\pi^*$  (C=O). A soma das massas desses pares de íons varia de 56 u, o mais leve, até 76 u, o mais pesado, portanto maiores do que a massa do monômero do DCOOD (48 u) e menores do que a do dímero (96 u), o que, novamente, sugere que estes fragmentos mais massivos do que o íon pai devem ser provenientes da fragmentação de dímeros.

Para uma melhor visualização do efeito da pressão nos caminhos de fragmentação, na Figura 7.9 apresentamos os gráficos da intensidade relativa dos íons em função da energia dos fótons de quatro pares de íons: (28,30) e (30,30), que possuem massa maior do que a do monômero e (2,12) e (14,16), que possuem massa menor. As curvas em preto correspondem às coincidências obtidas para a pressão maior e as curvas em vermelho para as coincidências obtidas para a menor pressão. Nos dois gráficos superiores, que representam as intensidades relativas dos íons (30,30) e (28,30), observamos, para todas as energias, um considerável aumento na produção dos pares de íons com o aumento da pressão. Quando a pressão na câmara experimental é da ordem de  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar, o percentual de produção dessas coincidências é em torno de 1,0% da produção total. Quando a pressão aumenta uma ordem de grandeza ( $1,1 \times 10^{-5}$  mbar), o par (30,30) atinge uma produção máxima de 10,83%, enquanto o par (28,30) apresenta uma produção máxima de 3,29%.

Os dois gráficos inferiores representam a produção dos íons (2,12) e (14,16). Observamos,

nesse caso, uma inversão das curvas, de modo que ambos pares são mais produzidos para a pressão menor na câmara experimental,  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar. Se esses íons são provenientes de monômeros e os anteriores de dímeros, esse é o comportamento esperado, uma vez que ao aumentar a pressão aumentamos apenas a produção dos íons que seriam provenientes de dímeros, enquanto a produção de íons provenientes de monômeros não deve aumentar com a pressão e a sua produção relativa pode diminuir.



Figura 7.9: Espectros das intensidadse relativas dos pares de íons (30,30), (28,30), (2,12) e (14,16) produzidos em coincidência, em função da energia dos fótons na borda do oxigênio 1s. Espectros obtidos para as pressões  $1.1 \times 10^{-6}$  e  $1.1 \times 10^{-5}$  mbar.

Na Figura 7.10 podemos observar o comportamento da produção dos mesmos pares de íons apresentados acima, agora, em função da pressão e para a energia correspondente à ressonância  $\pi^*(C=O)$ . Como esperado, observamos um aumento na produção dos pares (28,30) e (30,30). A produção do par (28,30), aumenta de 0,53% para 3,29% da produção total, aproximadamente uma produção 6,2 vezes maior, enquanto a do par (30,30) aumenta de 1,15% para 7,21%, aproximadamente uma produção 6,3 vezes maior . Com o aumento da pressão, a produção dos pares (2,12) e (14,16) apresentam um comportamento aproximadamente constante, com uma variação pequena, se compararmos com as variações apresentadas anteriormente. A produção do par (2,12) diminui de 10,93% para 9,42%, uma queda de aproximadamente 14,8%, enquanto a do par (14,16) diminui de 3,81% para 2,93%, uma queda de aproximadamente 23,0%.



Figura 7.10: Espectros das intensidades relativas dos pares de íons (30,30), (28,30), (2,12) e (14,16) produzidos em coincidência, em função da pressão, para a energia correspondete à ressonância  $\pi^*(C=O)$ .

#### 7.4 Caminhos de Fragmentação

Finalizamos este capítulo sugerindo os caminhos de fragmentação para os cinco principais pares de íons produzidos em coincidência: (2,12), (2,16), (2,28), (12,16) e (30,30), que apresentam o percentual de produção próximo ou maior do que 10% para, pelo menos, um valor de energia e de pressão. A determinação desses caminhos será feita comparando a inclinação experimental das figuras de coincidência formadas no espectro PEPIPICO com as inclinações teóricas de todos os possíveis mecanismos de dissociação, propostos por Simon *et al.* [?] e apresentado na seção 2.5. O mecanismo de fragemntação molecular sugerido será aquele cuja a inclinação teórica mais se aproxime da inclinação experimental. As inclinações experimentais das figuras de coincidências são obtidas dividindo a largura a meia altura da projeção da figura PEPIPICO ao longo do eixo  $t_2$  pela largura a meia altura da projeção ao longo de  $t_1$ , como apresentada na seção 3.5. A inclinação teórica é obtida de acordo com a massa dos íons e dos possíveis fragmentos neutros produzidos, de acordo com as equações apresentadas na seção 2.5. De maneira geral, verificamos que existe uma maior variação nos valores das inclinação em função da energia, nos resultados apresentados na Tabela 7.3, que foi obtida para a pressão mais alta. Essa variação pode ocorrer, em parte, devido às contribuições dos produtos da fragmentação do dímero do ácido fórmico deuterado.

O par (2,12) corresponde aos íons D<sup>+</sup> e C<sup>+</sup> produzidos em coincidência. Como podemos verificar na Tabela 7.2, para a pressão  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar, a inclinação experimental obtida, da corresponde figura de coincidência foi 1,0, exceto para a ressonância  $\pi^*(C=O)$ , cuja inclinação da figura foi 1,05. Nesse caso, o processo sugerido da rota de fragmentação é o da separação atrasada de cargas, cuja inclinação teórica é 1,0, podendo a molécula ser divida em 3 ou mais corpos. Experimentalmente não temos como diferenciar em quantos corpos a molécula foi dissociada, pois com a técnica PEPIPICO, associada à espectroscopia de massa por tempo de voo, os fragmentos neutros não são coletados. Deste modo, sugerimos uma possível rota de fragmentação

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCO^{2+} + OD$$
$$DCO^{2+} \rightarrow DC^{2+} + O$$
$$DC^{2+} \rightarrow D^{+} + C^{+}$$

No processo de separação atrasada de cargas, no primeiro passo o íon  $DCOOD^{2+}$  é dissociado quebrando a ligação simples C–O, formando o dicátion  $DCO^{2+}$  e o fragmento neutro OD. No segundo passo, a ligação dupla, C=O, do dicátion é quebrada, formando o íon  $DC^{2+}$  e liberando o átomo de oxigênio. Apenas no último passo o dicátion  $DC^{2+}$  dissocia-se

nos dois monocátions, D<sup>+</sup> e C<sup>+</sup>, que são detectados experimentalmente.

Quando a pressão foi aumentada a inclinação da figura de coincidência desse par de íons variou entre 0,88 e 1,11, as inclinações teóricas dos outros processos de fragmentação são muito acima ou muito abaixo destes valores experimentais, de modo que, concluímos, que o mesmo processo ocorre preferencialmente quando aumentamos a pressão.

O par (2,16) corresponde aos íons  $D^+$  e  $O^+$  (ou  $CD_2^+$ ). No caso de formação do íon  $CD_2^+$ , deveria, após a fragmentação, ocorrer uma recombinação, uma vez que o átomo de carbono e um dos átomos de deutério não estão quimicamente ligados. Deste modo, consideramos que o íon formado, com razão massa carga 16, é o oxigênio. Sugerimos que o processo de fragmentação é o decaimento secundário após separação atrasada de cargas, cuja inclinação teórica obtida foi 1,75. A maior diferença entre a inclinação teórica e experimental é de 0,36, que ocorre para a energia acima da ressonâncias, no espectro obtido para a pressão maior. A menor diferença, 0,12, ocorre para a energia abaixo das ressonância, para ambas pressões. A seguinte rota de fragmentação é sugerida

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-1}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCO^{2+} + OD$$
$$DCO^{2+} \rightarrow D^{+} + CO^{+}$$
$$CO^{+} \rightarrow O^{+} + C$$

Neste processo de decaimento secundário após separação atrasada de cargas, novamente, no primeiro passo, o íon DCOOD<sup>2+</sup> é dissociado, quebrando a ligação simples C–O, formando o dicátion DCO<sup>2+</sup> e o fragmento neutro OD. Diferente do que ocorre no processo de separação atrasada de cargas, no segundo passo o dicátion, DCO<sup>2+</sup>, dissocia-se em dois monocátions, o CO<sup>+</sup> e o D<sup>+</sup>, que é detectado. Em seguida o íon CO<sup>+</sup> dissocia-se, formando o neutro C e o íon O<sup>+</sup> que é detectado.

O par (2,28) corresponde aos íons D<sup>+</sup> e CO<sup>+</sup>. Neste caso, as inclinações experimentais das figuras de coincidência obtidas para a pressão mais alta foi 1,0, exceto para a energia acima das ressonâncias que foi 1,21. Para as três primeiras energias o processo de fragmentação pode ter ocorrido por separação atrasada de cargas, cuja inclinação teórica também é igual à unidade, por decaimento secundário após separação atrasada de cargas, cuja inclinação teórica é 0,93 ou por decaimento secundário em competição, cuja inclinação teórica é 1,05. Para esse par de coincidência gerado à pressão mais baixa, os valores das inclinações experimentais nas ressonâncias foi 1,00 e 0,94, de modo estes mesmos processos são possíveis de ter ocorrido. Abaixo listamos as três possíveis rotas de fragmentação.

Separação atrasada de cargas, inclinação teórica 1,0.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCOO^{2+} + D$$
$$DCOO^{2+} \rightarrow DCO^{2+} + O$$
$$DCO^{2+} \rightarrow D^{+} + CO^{+}$$

Decaimento secundário após separação atrasada de cargas, inclinação teórica 0,93.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCOD^{2+} + O$$
$$DCOD^{2+} \rightarrow DCO^{+} + D^{+}$$
$$DCO^{+} \rightarrow D + CO^{+}$$

Decaimento secundário em competição, inclinação teórica 1,05.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow OD^{+} + COD^{+}$$
$$OD^{+} \rightarrow D^{+} + O$$
$$COD^{+} \rightarrow CO^{+} + D$$

As inclinações experimentais das figuras de coincidência, para os valores de energia abaixo e acima das ressonâncias, e para o espectro obtido para a pressão mais baixa, foram ambas, 0,88. A inclinação teórica que mais se aproxima deste resultado é 0,93, correspondente ao processo de decaimento secundário após separação atrasada de cargas, apresentado acima.

Para a energia acima da ressonância, e para a pressão mais alta, cuja inclinação experimental foi 1,21, é possível que tenha ocorrido um processo de decaimento secundário em competição, mas com a ordem de formação de íons diferente do processo anterior. Neste caso, a inclinação teórica é 1,27, e o processo ocorre da seguinte maneira:

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow D_{2}^{+} + COO^{+}$$
$$D_{2}^{+} \rightarrow D^{+} + D$$
$$COO^{+} \rightarrow CO^{+} + O$$

Logo, concluímos que para o par de íons (2,18) é provável que ocorra mais de uma rota de fragmentação e que a variação nas inclinações deve-se às possíveis fragmentações do  $(DCOOD)_2$ .

O par (12,16), corresponde aos íons C<sup>+</sup> e O<sup>+</sup>, produzidos em coincidência, como podemos verificar na Tabela 7.2, para a pressão  $1,1\times10^{-6}$  mbar, a inclinação experimental obtida da corresponde figura de coincidência, variou entre 1,28 para a ressonância  $\sigma^*(C=O)$  e 1,45 para a energia abaixo das ressonâncias. Sugerimos que, para a ressonância o processo de fragmentação ocorre por decaimento secundário após separação atrasada de cargas, cuja inclinação teórica é 1,17. Para os outros valores de energia o processo sugerido é o decaímento secundário em competição, que pode seguir duas rotas de fragmentação diferentes, comoo exposto abaixo:

Decaimento secundário após separação atrasada de cargas, inclinação teórica 1,17.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCO^{2+} + OD$$
$$DCO^{2+} \rightarrow DC^{+} + O^{+}$$
$$DC^{+} \rightarrow D + C^{+}$$

Decaimento secundário em competição, inclinação teórica 1,48.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCO^{+} + OD^{+}$$
$$DCO^{+} \rightarrow C^{+} + OD$$
$$OD^{+} \rightarrow O^{+} + D$$
Decaimento secundário em competição, inclinação teórica 1,40.

$$DCOOD + h\nu \rightarrow DCOOD^{2+} + 2e^{-1}$$
$$DCOOD^{2+} \rightarrow DCO^{+} + D_2O^{+}$$
$$CO^{+} \rightarrow C^{+} + O$$
$$D_2O^{+} \rightarrow O^{+} + D$$

Sugerimos que o caminho de fragmentação do íon (30,30) é proveniente do dímero do DCOOD, de modo a produzir dois íons DCO<sup>+</sup> e dois fragmentos neutros OD. As inclinações das figuras de coincidência do par de íons (30,30), quando obtidas para a pressão de  $1,1 \times 10^{-5}$  mbar, foram 0,92, 1,15, 1,18 e 1,00 para as energias apresentadas na Tabela 7.3. Estes valores sugerem que a inclinação experimental é próxima de 1,0, com isso um possível caminho de fragmentação é o de decaimento secundário em competição, que ocorre da seguinte maneira:

$$(DCOOD)_{2} + h\nu \rightarrow DCOOD_{2}^{2+} + 2e^{-}$$
$$DCOOD_{2}^{2+} \rightarrow DCOOD^{+} + DCOOD^{+}$$
$$DCOOD^{+} \rightarrow DCO^{+} + OD$$
$$DCOOD^{+} \rightarrow DCO^{+} + OD$$

Neste processo, no primeiro passo, o dímero seria fragmentado formando dois monômeros do DCOOD simplesmente ionizados, como mostra a Figura 7.11. Em seguida, ambos monômeros se fragmentariam formando os íons DCO<sup>+</sup> e os fragmentos neutros OD. A inclinação teórica do processo de decaimento secundário em competição pode ter dois valores 1,00 ou 1,67, dependendo de qual dos dois íons formados é mais pesado e os fragmentos neutros gerados não estão quimicamente ligados. Não encontramos na literatura o valor teórico da inclinação da figura formada nesse processo se os dois íons formados tiverem a mesma massa. Ressaltamos que, as inclinações experimentais desse par de íons obtidas para a pressão mais baixa, Tabela 7.3, também estão próxima de 1, exceto para a inclinação obtida na primeira ressonância, 1,70, que também coincide com um dos valores teóricos da inclinação.

As análises apresentadas neste capítulo sobre a fotofragmentação do DCOOD na borda K do oxigênio, nos levam a sugerir que existe a formação de dímeros no aparato experimental. Uma forte evidência da formação de dímeros, que pode ser obtida com a fragmentação do DCOOD no caroço, é a produção em coincidência do par de íon (30,30), cuja soma de suas



Figura 7.11: Processo de decaimento secundário em competição do par de íons com razão massa carga (30,30), produzido da fragmentação do dímero do ácido acético.

massas é maior do que a massa do monômero e menor do que a massa de dímero. Além do aumento de sua produção com a pressão e de um possível caminho de fragmentação para a formação desse par em coincidência.

## Capítulo 8

## Conclusões

Neste trabalho, realizamos um estudo teórico e experimental de processos de fotofragmentação de quatro moléculas orgânicas de interesse biológico: DCOOD, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COH e NH<sub>2</sub>COH. O estudo foi dividido em duas faixas de energia: na região da valência para todas as moléculas e na região do caroço apenas para o ácido fórmico duplamente deuterado. O estudo experimental na região da valência foi acompanhado por uma análise teórica. Deste modo cálculos de estrutura eletrônica, utilizando o método da Teoria do Funcional da Densidade e da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo permitiram obter a energia teórica de aparecimento dos íons e assim determinar qual o caminho de fragmentação preferencial seguido pelas moléculas na região da valência. O estudo do ácido fórmico deuterado na região do caroço foi principalmente motivado pelo interesse em investigar uma possível formação de dímeros.

A parte experimental desta tese foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, onde utilizamos um espectrômetro de massa por tempo de voo. Para obter os espectros na região da valência o espectrômetro foi acoplado à linha de luz TGM e para os dados na região do caroço à linha de luz SGM. Associada à espectroscopia de massa por tempo de voo utilizamos as técnicas PEPICO e PEPIPICO para obter os espectros na valência e no caroço, respectivamente.

Os capítulos 2 e 3 foram reservados para a fundamentação teórica. Primeiro, apresentamos conceitos básicos relacionados com a interação da radiação com a matéria, os mecanismos de absorção e relaxação molecular e a dinâmica de dissociação de íons duplamente carregados. No capítulo seguinte, apresentamos o aparato experimental, a técnica espectroscópica utilizada, os tipos de espectros obtidos e as correções empregadas. Nos capítulos 4, 5 e 6 apresentamos os resultados na região da valência e no capítulo 7 os do caroço. Iniciamos os capítulos dedicados ao estudo na região da valência, com os resultados teóricos e experimentais da fotofragmentação e fotoionização de cada molécula separadamente, em seguida realizamos estudos comparativos e/ou sobre a possível formação de dímeros. No capítulo 4 apresentamos uma breve comparação entre o DCOOD e o HCOOH e uma investigação sobre a formação de dímeros do DCOOD. No capítulo 5 fazemos uma comparação entre as moléculas isoeletrônicas HCOOH, HCOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub>, que também possuem em comum o radical (HCO-). Finalizamos o estudo na região da valência no capítulo 6, com uma comparação entre o CH<sub>3</sub>COOH e o CH<sub>3</sub>COH e com a investigação da formação de dímeros do CH<sub>3</sub>COOH. A análise de dímeros do DCOOD continuou no capítulo 7, com o estudo da dinâmica de fragmentação do DCOOD excitado no caroço, na borda K do oxigênio, cujo objetivo foi verificar se a produção de alguns íons podem ser provenientes de dímeros do ácido fórmico deuterado.

Na região da valência, obtemos a geometria de equilíbrio da molécula neutra e do íon pai no estado fundamental. Determinamos, com boa precisão a energia experimental de aparecimento dos íons e comparamos com energias teóricas dos possíveis canais de dissociação, a fim de inferir qual o caminho de fragmentação seguido pela molécula. Apresentamos também o percentual de produção dos principais íons formados, considerando toda a faixa de energia abordada em cada molécula. Sempre que possível, os nossos resultados teóricos e experimentais foram comparados com resultados encontrados na literatura.

No estudo comparativo entre o ácido fórmico, o acetaldeído e a formamida, moléculas isoeletrônicas, que em comum possuem o radical HCO-, observamos que o acetaldeído possui o menor potencial de ionização teórico e experimental. A energia de aparecimento do íon  $HCO^+$  é bastante próxima para o ácido fórmico e a formamida, cerca de 12,60 eV, enquanto que para o acetaldeído esse íon é formado com energia cerca de 1 eV menor. Já a energia de aparecimento dos íons  $OH^+$ ,  $NH_2^+$  e  $CH_3^+$ , que na fragmentação, são produzidos em coincidência com o neutro HCO, são distintas nas três moléculas, 18,01 eV, 15,86 eV e 12,32 eV, para as moléculas do ácido fórmico, formamida e acetaldeído, respectivamente. O íon pai apresenta o maior percentual de produção na fotofragmentação das três moléculas, considerando a região de energia entre 11,34 e 16,84 eV.

Em relação à geometria de equilíbrio destas três moléculas, verificamos que as mudanças que ocorrem na geometria de equilíbrio do ácido fórmico e da formamida ao ionizar são semelhantes e diferem das mudanças ocorridas no acetaldeído. Esse comportamento pode ser explicado pela mudança de simetria do orbital HOMO que ocorre no ácido fórmico e na formamida ao ionizar. A simetria do orbital HOMO das três moléculas neutras, no estado fundamental é do tipo  $\sigma$ . Ao ionizar a simetria  $\sigma$  do orbital HOMO do acetaldeído é mantida, enquanto a simetria do orbital HOMO do ácido fórmico e da formamida passa a ser do tipo  $\pi$ .

No estudo comparativo entre o acetaldeído e o ácido acético, que diferem entre si por um oxigênio a mais no ácido acético, verificamos que o potencial de ionização destas moléculas são bastantes próximos 10,10 eV e 10,30 eV (valores experimentais), respectivamente. Já a energia de aparecimento do íon  $CH_3CO^+$  (radical acetil) é maior quando proveniente do ácido acético, 11,43 eV, e 10,84 eV quando proveniente do acetaldeído. Ao considerarmos toda a região de energia, verificamos que o íon pai possui o maior percentual de produção na fragmentação do acetaldeído e o íon  $CH_3CO^+$  possui o maior percentual de fragmentação no ácido acético.

Em relação à geometria de equilíbrio dessas duas moléculas neutras e ionizadas, verificamos que o orbital HOMO do acetaldeído quase não muda a sua forma quando a molécula é ionizada, o que pode explicar a pequena diferença entre os parâmetros geométricos da molécula neutra e ionizada. Já o orbital HOMO do ácido acético perde a sua principal característica de não ligante  $n_O$  sobre o par de elétrons solitários do átomo de oxigênio, sugerindo uma característica  $\sigma_{OCO}$ . Esta mudança pode explicar a diferença entre os parâmetros geométricos da molécula neutra e ionizada, inclusive justificando a perda da característica de dupla ligação (C=O), aproximando-se do comprimento da ligação (C-OH).

Exceto nos espectros obtidos com pressão muito baixa, observamos íons mais massivos que o íon pai. Assim, analisamos diferentes possibilidades de formação desses íons, utilizando em particular a hipótese de formação de dímeros, a partir da variação da pressão do gás molecular. O estudo da formação de dímeros foi realizado na região da valência para o ácido fórmico deuterado e o ácido acético, e na região do caroço, na borda K do oxigênio, apenas para ácido fórmico deuterado. Entre os resultados obtidos na região da valência e do caroço que indicam a presença de íons proveniente da fragmentação de dímeros, destacamos:

• Os os percentuais de produção e também os picos nos espectros de massa PEPICO que representam íons mais massivos que o íon pai, o  $(DCOOD)\cdot D^+$  e o  $(CH_3COOH)\cdot H^+$ aumentam com a pressão. No caso do  $(DCOOD)\cdot D^+$ , o seu pico diminui significativamente com o aumento da temperatura do sistema. O aumento da pressão favorece a formação das ligações de hidrôgenio entre dois monômeros, uma vez que aumenta a qauntidade de moléculas no sistema, enquanto o aumento da temperatura fornece energia ao sistema, favorecendo a quebra dessas ligações.

• O mesmo resultado é verificado nos espectros de massa PEPIPICO do DCOOD, em que íons formados em coincidência que possuem a soma de suas razões massa carga maior do que a do monômero e menor do que a de dímero, como o (30,30) e o (28,30) aumentam o percentual de produção relativa com o aumento da pressão. No caso da formação do par (30,30) a análise das inclinações experimentais das figuras de coincidências para diferentes energias sugerem que o caminho de fragmentação do dímero seguido é o decaímento secundário em competição.

• Outros íons, como o COOD<sup>+</sup> e o COOH<sup>+</sup>, resultantes, respectivamente, da fragmentação do ácido fórmico e do ácido acético na região da valência, permanecem com o percentual de produção aproximadamente constante, com o aumento da pressão. Na região do caroço, verificamos também que o percentual de produção de alguns íons, como o C<sup>+</sup> diminui com o aumento da pressão. Como o percentual de produção dos íons é relativo, é esperado que se a produção de alguns íons, provenientes de dímeros, aumenta com ao aumento da pressão, a produção de outros íons, provenientes de monômeros, deve diminuir ou permanecer aproximadamente constante com o aumento da pressão.

• O mesmo resultado é verificado nos espectros de massa PEPIPICO do DCOOD. Alguns íons formados em coincidência, cuja soma das razões massa carga é menor do que a do monômero, como o (2,12) e (14,16) diminuem o seu percentual de produção com o aumento da pressão.

• Obtemos também, na região da valência, a curva de produção parcial dos íons mais massivos que o íon pai, o (DCOOD)·D<sup>+</sup>, proveniente do ácido fórmico, o (CH<sub>3</sub>COOH)·H<sup>+</sup> e o (CH<sub>3</sub>COOH)·HCOO<sup>+</sup> provenientes do ácido acético. Deste modo que foi possível comparar as energias experimentais de aparecimento destes íons com as energias teóricas, obtidas utilizando cálculos DFT e considerando que esses íons foram originados da fragmentação de um dímero. Os resultados teóricos indicam que as energias de aparecimento desses íons provenientes de dímeros devem ser menores do que o potencial de ionização dos respectivos monômeros. Tal previsão teórica é verificada experimentalmente para os três íons citados. Esse resultado, em especial, sugere que a formação dos íons com razão massa carga 50 e 61 não é principalmente devido a presença do isótopo <sup>13</sup>C. Neste caso, para o ácido fórmico as energias de aparecimento dos íons com razão massa carga 60 (íon pai) e 61 deveriam ser iguais. Os resultados listados acima nos levam a concluir que parte dos íons obtidos nos espectros de massa PEPICO e PEPIPICO, na região da valência e do caroço, são provenientes da fragmentação de dímeros. É conhecido na literatura que os ácidos carboxílicos formam dímeros. No caso do aparato experimental utilizado, deve haver uma alta concentração de dímeros em equilíbrio no porta amostra, que contém o ácido fórmico ou o ácido acético no estado líquido. Devido à diminuição da pressão no caminho entre a válvula agulha que controla a pressão e a agulha hipodérmica que injeta o feixe gasoso na câmara experimental as ligações de hidrogênio entre os monômeros devem ser quebradas diminuindo, assim, a concentração de dímeros. Quando aumentamos a pressão no sistema, aumentamos a quantidade de amostra (concentração de moléculas) entre a válvula agulha e a agulha hipodérmica, o que faz com que menos ligações de hidrogênio sejam quebradas, aumentando a concentração de dímeros em relação a baixas pressões. Uma outra possibilidade é que a concentração de dímeros volte a aumentar quando o jato gasoso molecular passa pela agulha hipodérmica devido ao seu pequeno diâmetro (0,88 mm).

Quando se tem o intuito de estudar a fotofragmentação do monômero, a contribuição da fragmentação de dímeros pode levar a falsas coincidências. Esse resultado fica claro quando estudamos o borda K do oxigênio do DCOOD. Nessa região de energia, por exemplo, a coincidência dos íons com razão massa carga (30,30) é bastante intensa nos espectros PEPIPICO obtidos para alta pressão, chegando a representar 10% do total de produção de duplas coincidências. Nos espectros PEPICO, na mesma região de energia, este é o pico (m/q=30) mais intenso, e parte da contagem desses íons pode ser resultante da fragmentação de dímeros, levando a falsos resultados quando se quer estudar somente os monômeros.

Alguns dados experimentais dessas moléculas na região do caroço, já obtidos na linha de luz SGM do LNLS, nos permitem realizar os seguintes estudos, como perspectiva imediata de continuidade deste trabalho:

• O efeito da pressão (formação de dímeros) nos processos de fotofragmentação e fotoionização do DCOOD na borda K do carbono e do CH<sub>3</sub>COOH nas bordas K do oxigênio e do carbono.

• O estudo comparativo dos processos de fotofragmentação e fotoionização das moléculas isoeletrônicas HCOOH, CH<sub>3</sub>OOH e HCONH<sub>2</sub> nas bordas K do oxigênio e do carbono. Além do estudo dos caminhos de fragmentação da formamida na borda K do nitrogênio.

• O estudo comparativo dos processos de fotofragmentação e fotoionização das moléculas CH<sub>3</sub>COOH e CH<sub>3</sub>COH, que diferem por um átomo de oxigênio, nas bordas K do oxigênio e

do carbono.

• Uma outra linha importante a ser desenvolvida é o estudo do efeito de quase alinhamento do DCOOD e do  $CH_3COOH$  nas bordas K do oxigênio e do carbono, bem como a influência da pressão. Como o espectrômetro de massa utilizado é montado em uma câmara rotativa, obtemos espectros de massa destas moléculas, para diferentes pressões, quando giramos a câmara de 54,7° em relação ao plano de polarização do feixe de luz síncroton. Com este ângulo, conhecido na literatura como ângulo mágico, evitam-se possíveis efeitos de discriminação angular devido a uma distribuição anisotrópica dos fotoelétrons [?, ?].

Como perspectiva de trabalho a médio prazo, a ser alcançada em colaboração com o Grupo de Pesquisa em Teoria e Experimentos em Processos Elementares de Perugia, temos o estudo teórico e experimental de importantes processos elementares devido às colisões elásticas e inelásticas entre espécies neutras, atômicas e moleculares, tanto em estados eletrônicos fundamental e excitados, e a caracterização de sua dependência com o intervalo, a potência e a natureza das forças intermoleculares das espécies envolvidas [?]. Serão realizados experimentos de ionização, usando átomos de gás raro ou moléculas metaestáveis e/ou fótons e por técnicas de feixe molecular acoplados com a de detecção de elétrons e íons formados. Medidas, em função da energia, fornecerá informações sobre os limiares e probabilidades dos processos promovidos e da estabilidade e dinâmica de dissociação de íons produzidos [?]. Um trabalho teórico complementar será desenvolvido, com o intuito de alcançar uma descrição completa e unificada do processo de dinâmica molecular, uma caracterização das forças intermoleculares e uma avaliação do seu papel sobre os fenômenos investigados [?, ?].

## Apêndice A

## Tabelas

Apresentamos nas Tabelas A.1 e ?? as energias eletrônicas do estado fundamental e as energias do ponto zero dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub> observados neste trabalho e os respectivos fragmentos neutros. As energias foram obtidas para a geometria de equilíbrio dos neutros e dos íons no estado fundamental, utilizando o método Teoria do Funcional da Densidade, o conjunto de função de base atômica 6-311++G(3df, 3pd) [?] e o funcional B3LYP [?], com a parametrização existente no pacote GAMESS-US [?, ?]. Utilizamos o método Hartree-Fock [?] não restrito para obter parte da energia de troca do funcional B3LYP.

A Teoria do funcional da densidade é um método computacional bastante utilizado para obter a solução do problema eletrônico de sistemas moleculares. Emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de tais sistemas. A grande vantagem em utilizar a DFT é devido à possibilidade de estudar sistemas moleculares com elevado número de átomos a um custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab initio* tradicionais. A Teoria do Funcional da Densidade é um método bem estabelecido, além das referências gerais aqui citadas, uma explicação detalhada sobre a metodologia teórica utilizada neste trabalho pode ser encontrada na referência [?]. Onde detalhamos a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade [?, ?], Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, tipos de funcionais e de conjunto de funções de base, com enfoque especial no funcional B3LYP e na função de base 6-311++G(3df, 3pd), ambos utilizados neste trabalho.

As energias apresentadas nestas tabelas são necessárias para obter a energia teórica adiabática de ionização e dos canais de fragmentação, calculadas de acordo com a equação:

$$E_{canal} = E_{ad}(ion) + E_{ad}(neutro) - E_{ad}(molecula)$$
(A.1)

onde  $E_{ad}(ion)$ ,  $E_{ad}(neutro)$  e  $E_{ad}(molecula)$  representam, respectivamente, a energia adiabática do íon, do fragmento neutro e da molécula. A energia adiabática é obtida somando a energia eletrônica e a energia do ponto zero, que é a energia vibracional do estado fundamental considerando a aproximação harmônica. As energias adiabáticas são obtidas como:

$$E_{ad}\{n_1, ..., n_j\} = E_{eletronica} + \sum_{i=1}^j \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right)$$
(A.2)

o índice j fornece o número de graus de liberdade internos, que representam o número de modos normais de vibração da molécula, neutro ou íon. No estado fundamental vibracional, teremos os  $n_i = 0$ , e a energia da molécula será

$$E_{ad} = E_{\{n_1,\dots,n_j\}} = E_{eletronica} + \sum_{i=1}^j \frac{1}{2}\hbar\omega_i$$
(A.3)

O termo que envolve o somatório na equação acima é a energia do ponto zero.

m/q	Íons	Energia Total	ZPE
105	$(CH_3COOH)H^+ \cdot COO$	-417,974109	0,086668
61	$(CH_3COOH) \cdot H^+$	-229,373425	0,073449
60	$CH_3COOH^+$	$-228,\!685718$	$0,\!059253$
50	$(DCOOD) \cdot D^+$	-190,043689	0,036331
48	$\rm DCOOD^+$	-189,346933	0,025598
46	$\rm COOD^+$	-188,794661	0,018637
46	$\rm DCOO^+$	$-188,\!640388$	0,014667
45	$(CH_3COH) \cdot H^+$	$-154,\!114877$	0,068034
45	$\rm COOH^+$	-188,794661	0,021394
45	$\mathrm{HCONH}_2^+$	-169,512821	0,045001
44	$CH_3COH^+$	$-153,\!438861$	$0,\!052612$
44	$\operatorname{CONH}_2^+$	-168,956657	0,033669
44	$\rm HCONH^+$	-168,795257	0,028268
43	$\rm CH_2 \rm COH^+$	$-152,\!814592$	0,044513
43	$CH_3CO^+$	-152,903779	0,044411
30	$\mathrm{DCO}^+$	$-113,\!541102$	0,013713
30	$\rm COD^+$	$-113,\!479356$	0,010703
29	$\mathrm{HCO}^+$	$-113,\!541102$	0,016410
29	$\mathrm{HCNH}_2^+$	-94,258496	0,038912
20	$D2O^+$	-75,966734	0,013486
18	$H_2O^+$	-75,966734	0,018520
17	$\mathrm{NH}_3^+$	-56,179322	0,032422
17	$OH^+$	-75,140887	0,006876
16	$O^+$	-74,404858	—
16	$\mathrm{CH}_4^+$	-40,038918	$0,\!035667$
16	$\mathrm{NH}_2^+$	$-55,\!435231$	0,016474
15	$\mathrm{CH}_3^+$	-39,465827	0,031168

Tabela A.1: Energias eletrônicas do estado fundamental e energia do ponto zero dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD,  $HCOOCH_3$ ,  $HCOCH_3$  e  $HCONH_2$  observados neste trabalho.

m/q	Íons			-	Z-r	natriz		
46	$DCOO^+$	$\mathbf{C}$						
		D	1	1.13199				
		Ο	1	1.24704	2	113.3450		
		Ο	1	1.24702	2	113.3569	3	180.0000
45	$\rm COOH^+$	С						
46	$\rm COOD^+$	Ο	1	1.22802				
		Ο	1	1.31702	2	135.0005		
		$\rm H/D$	3	0.97401	1	106.8302	2	0.0000
44	$\operatorname{CONH}_2^+$	С						
		Ο	1	1.12527				
		Ν	1	1.26887	2	180.0000		
		Η	3	1.02086	1	120.4164	2	-118.4787
		Η	3	1.02087	4	119.1770	1	180.0000
44	HCONH <sup>+</sup>	С						
		Η	1	1.13369				
		Ο	1	1.23114	2	109.0678		
		Ν	1	1.29618	2	112.8145	3	-172.5576
		Η	4	1.02670	1	127.2828	2	-59.4909
43	$\rm CH_2\rm COH^+$	С						
		$\mathbf{C}$	1	1.42853				
		Ο	2	1.23016	1	74.1958		
		Η	2	1.08959	3	132.3769	1	-180.0000
		Η	1	1.08342	2	119.4451	3	-92.6897
		Η	1	1.08342	5	120.8768	2	174.5155
43	$\rm CH_3CO^+$	С						
		$\mathbf{C}$	1	1.42546				
		Ο	2	1.11214	1	180.0000		
		Η	1	1.09617	2	108.3852	3	120.0976
		Η	1	1.09623	4	110.5488	2	-118.6375
		Η	1	1.09623	5	110.5375	4	122.7311

Tabela A.2: Z-matriz dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub>.

m/q	Íons	Z-matriz						
30	$COD^+$	С						
		Ο	1	1.15326				
		D	2	0.99574	1	179.9515		
29	$\rm HCO^+$	С						
30	$\mathrm{DCO^{+}}$	H/D	1	1.09594				
		Ο	1	1.10099	2	180.0000		
29	$\mathrm{HCNH}_2^+$	С						
		Η	1	1.08772				
		Ν	1	1.24936	2	133.9774		
		Η	3	1.02535	1	121.3610	2	180.0000
		Н	3	1.02888	4	115.9199	1	180.0000
18	$H_2O^+$	Ο						
20	$D_2O^+$	H/D	1	1.00635				
		H/D	1	1.00635	2	109.6179		
17	$\mathrm{NH}_3^+$	Ν						
		Η	1	1.02543				
		Η	1	1.02543	2	119.9987		
		Н	1	1.02543	2	119.9999	3	-180.0000
17	$OH^+$	Ο						
		H	1	1.03964				
16	$CH_4^+$	$\mathbf{C}$						
		Η	1	1.12018				
		Η	1	1.12022	2	140.9886		
		Η	1	1.12019	3	96.3929	2	-108.4781
		Н	1	1.12019	3	96.3930	2	108.4784
16	$\mathrm{NH}_2^+$	N						
		Н	1	1.04048	_			
		H	1	1.04052	2	139.6637		
15	$CH_3^+$	С						
		H	1	1.09092				
		H	1	1.09092	2	120.0008		
		Η	1	1.09092	3	119.9988	2	180.0000

Tabela A.3: Z-matriz dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub>.

Tabela A.4: Modos normais de vibração dos íons resultantes da fragmentação.

Ions			Freq	uências (c	$m^{-1})$		
$(CH_3COOH)H^+ \cdot COO$	36.85	38.55	39.93	92.54	108.52	136.43	436.19
	567.16	602.24	656.95	668.93	687.55	808.52	906.39
	1045.23	1065.59	1218.78	1253.27	1369.05	1398.23	1428.23
	1465.56	1595.40	1603.47	2422.21	3017.66	3103.46	3159.41
	3526.83	3583.83					
$(CH_3COOH) \cdot H^+$	41.02	440.89	541.46	548.24	581.70	701.82	897.70
	1043.94	1061.74	1136.16	1187.95	1394.73	1423.14	1461.69
	1566.01	1592.76	3010.91	3101.04	3159.10	3665.75	3682.55
CH <sub>3</sub> COOH <sup>+</sup>	87.60	357.08	464.64	547.68	661.97	839.65	984.37
	996.67	1190.14	2990.74	3070.54	3107.76	3647.90	1273.34
	1378.43	1414.59	1440.22	1555.72			
$(DCOOD) \cdot D^+$	449.07	527.25	604.58	809.46	889.01	1018.66	1032.65
	1325.93	1644.69	2375.01	2629.00	2642.33		
$DCOOD^+$	33.77	440.40	546.51	832.94	869.98	981.19	1264.48
	1516.58	2191.13	2593.04				
COOD+	496.38	591.30	829.96	1251.08	2461.81	2550.18	
DCOO+	288.36	746.44	777.73	1162.30	1496.93	1966.23	
$(CH_3COH) \cdot H^+$	167.49	488.99	656.86	925.24	940.92	1098.49	1141.42
	1293.32	1336.78	1418.67	1432.54	1434.78	1642.34	2969.90
	3004.09	3120.94	3137.18	3653.33			
COOH <sup>+</sup>	549.57	597.37	1014.63	1271.18	2470.64	3487.59	
$\mathrm{HCONH}_2^+$	491.67	630.54	716.43	974.15	1077.03	1182.82	1342.15
	1606.53	1671.49	2985.95	3471.45	3602.79		
$\rm CO_3 COH^+$	158.19	370.97	764.57	806.05	972.21	1042.56	1145.73
	1312.64	1420.03	1422.79	1644.27	2823.22	2994.40	3064.77
	3151.60						
$\operatorname{CONH}_2^+$	466.79	477.33	582.70	1111.44	1224.38	1564.18	2417.87
	3415.10	3519.09					
HCONH <sup>+</sup>	49.32	277.80	694.97	936.23	1161.81	1300.38	1549.55
	3004.65	3482.76	1000 -	101018	100100		1000.00
$CH_2COH^+$	522.57	784.28	1000.73	1012.15	1094.22	1134.91	1339.96
	1451.90	1684.30	3109.56	3164.90	3239.36	1000 50	1000 75
$CH_3CO^+$	423.03	423.36	903.83	1032.23	1032.58	1368.52	1399.75
	1400.30	2372.62	2990.97	3065.78	3081.24		
	690.45	696.47	1951.07	2681.53			
	127.45	132.02	1880.20	2552.34			
HCO'	858.93	869.03	2268.95	3206.46	1550.00	1796.00	9170.90
$\mathrm{HCNH}_2$	845.74	890.10	963.16	11(4.41	1558.96	1726.00	3170.38
D+	3329.84	3415.90	0.470 71				
$-\frac{D_2 O'}{U O^+}$	1059.46	2389.00	24/0.71				
$\frac{\Pi_2 U}{NIII^+}$	1440.97	3315.14	3307.37	9910 70	9494 71	9510 50	
	ðí U.43	1521.05	1525.57	3318.79	3484.71	3910.90	
	3018.31	95/19	1064.04	1906 51	1441.00	06F0 10	070F 44
$OH_4$	349.80 3951 96	304.13 2052.02	1004.94	1290.51	1441.99	2058.19	2185.44
	2001.20	2003.93	2100.06				
	030.27	31/2.3/	3402.20	2010 70	2100 47	2017 50	
$\cup \Pi_3$	1410.70	1413.37	1423.94	5010.72	5198.47	3417.32	

Tabela A.5: Energias eletrônicas do estado fundamental e energia do ponto zero dos possíveis fragmentos neutros resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub>.

m	Neutros	Energia Total	ZPE
120	$(CH_3COOH)_2$	-458,160301	0,124910
96	$(DCOOD)_2$	-379,536959	0,067140
60	$CH_3COOH(TRANS)$	-229,067702	0,061419
60	$CH_3COOH(CIS)$	-229,059584	0,061111
59	CH <sub>3</sub> COO	-228,391583	0,047571
48	DCOOD	-189,756344	0,027065
45	$\mathrm{HCONH}_2$	-169,881403	0,045018
45	COOH	-189,091567	0,020396
44	CH <sub>3</sub> COH	$-153,\!808032$	$0,\!055053$
44	$\mathrm{CO}_2$	-188,582078	0,011684
29	HCO	$-113,\!846249$	0,012972
29	COH	-113,779781	0,013070
29	HCNH2	-94,557974	0,039443
28	CO	-113,296001	0,005048
28	HCNH	-93,947082	0,024699
28	$CNH_2$	-93,919356	0,026066
26	$\rm CH_2C$	-77,243659	0,023527
26	CHCH	-77,312614	0,026924
20	$D_2O$	-76,429208	0,015469
18	OD	-75,734902	0,006096
17	OH	-75,734902	0,008507
16	О	-74,962314	—
16	$\mathrm{NH}_2$	-55,873469	0,018934
15	$CH_3$	-39,826733	0,029670
1  ou  2	H ou D	-0,498870	—

m/a	Íons	Z-matriz							
60	CH <sub>3</sub> COOH	С							
	CIS	$\mathbf{C}$	1	1.51298					
		Ο	2	1.19560	1	124.9464			
		Ο	2	1.36257	1	115.3044	3	-180.0000	
		Η	4	0.96417	2	110.9048	1	-0.0000	
		Η	1	1.08511	2	109.4016	3	-0.0000	
		Η	1	1.09166	6	109.3045	2	121.0338	
		Η	1	1.09166	$\overline{7}$	107.9352	6	-118.7869	
59	CH <sub>3</sub> COO	С							
		$\mathbf{C}$	1	1.49006					
		Η	2	2.12805	1	28.6589			
		Η	3	1.78333	2	64.8601	3	0.0000	
		Η	4	1.76432	3	60.3522	2	-74.5077	
		Ο	2	1.25473	3	95.7620	4	-146.8772	
		Ο	2	1.25616	1	124.0666	6	-180.0000	
45	COOH	С							
		Ο	1	1.12154					
		Ο	1	1.21942	2	174.4106			
		Η	3	0.98840	1	120.4728	2	180.0000	
44	$CO_2$	С							
		Ο	1	1.15961					
		Ο	1	1.15960	2	180.0000			
29	HCO	С							
		Η	1	1.12360					
		Ο	1	1.17137	2	124.5244			
29	COH	С							
		Ο	1	1.26763					
		Η	2	0.98771	1	15.0264			
29	$\mathrm{HCNH}_2$	С							
		Η	1	1.10483					
		Ν	1	1.30623	2	106.7506			
		Η	3	1.02019	1	126.3213	2	0.0000	
		Н	3	1.01232	4	114.0328	1	-180.0000	

Tabela A.6: Z-matriz dos possíveis fragmentos neutros resultantes da fragmentação do DCOOD,  $HCOOCH_3$ ,  $HCOCH_3$  e  $HCONH_2$ .

m/a	Íons			- 0	Z-r	natriz		
28	CO	С						
-0	00	Õ	1	1.12441				
28	HCNH	С						
		Η	1	1.09728				
		Ν	1	1.21755	2	133.9487		
		Η	3	1.02633	1	122.7002	2	0.0000
28	$\mathrm{CNH}_2$	С						
		Ν	1	1.28788				
		Η	2	1.02337	1	123.0504		
		Η	2	1.02336	3	113.8963	1	-180.0000
26	$\rm CH_2C$	С						
		$\mathbf{C}$	1	1.29086				
		Η	1	1.08662	2	120.3997		
		Η	1	1.08659	3	119.1749	2	180.0000
26	CHCH	С						
		Η	1	2.25867				
		$\mathbf{C}$	2	1.06207	1	0.0000		
		Η	1	1.06207	3	180.0000	2	0.0000
20	$D_2O$	Ο						
		Η	1	0.96192				
		Η	1	0.96192	2	104.9748		
17	OH	Ο						
18	OD	$\mathrm{H}/\mathrm{D}$	1	0.97530				
16	$\mathrm{NH}_2$	Ν						
		Η	1	1.02795				
		Η	1	1.02795	2	103.2459		
15	$\overline{\mathrm{CH}}_3$	С						
		Η	1	1.07800				
		Η	1	1.07800	2	120.0001		
		Н	1	1.07800	3	119.9997	2	180.0000

Tabela A.7: Z-matriz dos íons resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOCH<sub>3</sub> e HCONH<sub>2</sub>.

Neutros			Freq	uências (c	$m^{-1})$		
$(CH_3COOH)_2$	44.57	51.89	64.93	76.41	121.15	162.32	180.19
	181.72	444.24	485.52	600.95	608.99	628.70	638.44
	901.30	905.60	978.67	1017.14	1029.13	1032.68	1072.10
	1072.63	1316.16	1332.31	1396.33	1399.57	1460.65	1464.34
	1472.03	1477.15	1477.23	1493.65	1702.27	1754.60	3040.31
	3041.30	3050.55	3098.11	3098.20	3148.25	3149.15	3157.68
$(DCOOD)_2$	91.80	167.81	194.70	214.05	273.10	338.14	655.39
	733.26	900.51	911.96	936.51	1007.60	1062.97	1109.67
	1214.06	1279.13	1637.79	1693.60	1737.35	2249.30	2266.11
	2296.69	2687.42	3811.97				
CH <sub>3</sub> COOH	75.19	424.48	545.17	586.12	664.40	857.60	998.02
TRANS	1068.69	1201.75	1335.19	1407.69	1471.94	1477.17	1814.47
	3040.66	3097.63	3149.60	3744.00			
CH <sub>3</sub> COOH	57.78	434.78	476.17	599.65	599.67	855.77	989.95
$\operatorname{CIS}$	1063.75	1198.53	1292.72	1398.37	1471.45	1486.95	1850.42
	3022.76	3083.83	3130.75	3811.33			
CH <sub>3</sub> COO	87.05	395.66	555.93	569.67	900.47	988.50	1059.54
	1145.91	1390.76	1459.47	1467.68	1585.92	3037.27	3101.84
	3135.58						
DCOOD	512.04	559.73	883.69	962.12	1049.75	1179.47	1778.78
	2266.96	2687.78					
$\mathrm{HCONH}_2$	227.67	564.91	636.59	1037.41	1047.03	1261.28	1415.49
	1611.10	1787.63	2946.57	3550.71	3704.48		
COOH	585.40	598.83	1069.45	1294.14	1863.55	3541.62	
CH <sub>3</sub> COH	157.59	506.28	776.07	884.42	1127.88	1135.21	1378.72
	1420.45	1459.24	1467.29	1807.45	2872.44	3003.67	3060.92
	3108.06						
COO	676.41	676.44	1371.85	2403.90			
HCO	1102.11	1935.30	2656.44				
COH	1127.95	1383.08	3225.94				
HCNH <sub>2</sub>	806.17	1069.87	1152.91	1379.73	1432.77	1681.77	2896.13
	3352.31	3541.70					
CO	2215.92						
HCNH	862.98	900.97	1008.16	1852.16	2936.40	3280.99	
$CNH_2$	736.27	1019.83	1432.51	1612.51	3295.00	3345.41	
CH <sub>2</sub> C	362.63	756.12	1219.53	1708.12	3100.70	3180.02	
CHCH	663.54	663.95	764.88	765.50	2063.59	3393.89	3502.99
D <sub>2</sub> O	1193.51	2738.44	2858.49				
OD	2675.76						
OH	3671.96						
NH <sub>2</sub>	1524.64	3345.88	3440.38				
CH <sub>3</sub>	541.54	1407.41	1409.79	3104.10	3270.46	3290.52	

Tabela A.8: Modos normais de vibração dos <br/>íons resultantes da fragmentação do DCOOD, HCOOCH\_3, HCOCH\_3 e HCONH\_2.