

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA FASE
GASOSA DO α -AMINOÁCIDO DL-VALINA**

ÁDERSON MIRANDA DA SILVA

Brasília, 26 de fevereiro de 2010

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA FASE
GASOSA DO α -AMINOÁCIDO DL-VALINA**

ÁDERSON MIRANDA DA SILVA

ORIENTADOR:

ARNALDO NAVES DE BRITO

CO-ORIENTADORA:

ALEXANDRA MOCELLIN

Brasília, 26 de fevereiro de 2010

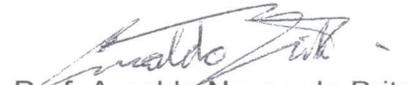
ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA FASE GASOSA
DO α -AMINOÁCIDO DL-VALINA

Por

Áderson Miranda da Silva

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física

Aprovada por:


Prof. Arnaldo Naves de Brito
(Orientador) – IF/UnB


Prof. Lúcio Sartori Farenzena
(Titular) CFM/UFSC


Prof. Geraldo José da Silva
(Titular) IF/UnB


Profa. Alexandra Mocellin
(Co-orientadora) IF/UnB


Profa. Dra. Vanessa Carvalho de Andrade
Coordenadora de Pós-Graduação
Instituto de Física

“Quando as portas da percepção forem abertas,
o homem verá as coisas como elas realmente são:
infinitas”.

William Blake

Agradecimentos

A Deus, luz da minha família, minha força e abrigo seguro.

Ao meu orientador Arnaldo Naves de Brito pela paciência e imenso apoio que tornaram possível a realização deste projeto de pesquisa. A professora co-orientadora Alexandra Mocellin pelas inúmeras discussões e pela disponibilidade em me aturar e me ouvir falar tanto. Também a professora Maria Suely por ter sido amplamente disponível em diversos momentos.

Ao Ednilson por ter realizado os cálculos da Valina, permitindo a realização da análise desta parte da dissertação.

Aos funcionários do IF-UnB e do LNLS por todo apoio e colaboração dispensados em prol deste trabalho.

Ao meu pai Simão, minha mãe Valderise e a minha irmã Ariana por serem família de fato. A minha cara e estimada Sirlene pela torcida e pela paciência em tolerar minha ausência em tantos momentos. A todos da minha família materna e paterna que tanto torceram e sonharam comigo.

A todos os professores responsáveis por grande parte da minha formação pessoal: Geraldo, Gargano, Dodonov, Amato, Pedrão, Pedroza e tantos outros que também foram muito importantes.

A todos os amigos e amigas que me são tão estimados e queridos: Orquidéia, Glacy, Lucy, Adriano, Gabriel, Jaciara, Léo, Gleisson, Jackeline. Aos meus amigos do Sta. Cecília: Renato, Aloízio, Moacir, Lucas, Messias, Rafa, Damílson e Ricardo. A grande amiga Jesuína, a todo o povo da família da Dna. Isabel, família que me sinto feliz por poder estar presente. Também ao Juninho, Paty, Letícia, Nei Nelson, Lilica, Ane, Cleide, Fábio, Rodrigo, Narinha e tantos outros que me perdoem se não coloquei o nome.

Aos tantos colegas e amigos de Graduação e Pós-Graduação: Alisson, George, Paulo, Marcos Paraíba, Paulinha, Daniel, Hermano, Marina, Renato Miojo, Ariane,

Petúnia, Ataídes, Fábio *my face*, Sofia, Míriam, Brunno, Camila, Fábio *japonês*, Deise, Marquinhos, Sérgio, Ednardo, Pedro, Thiago, Evandro, Evelline, Isabela, Dieime, Priscila, Anaildes, Eliane, Antônio, Guilherme, Juliano, Letícia... Vou sempre lembrar de todos, muito sucesso a todos e a cada um.

Ao CNPq por financiar o desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

Aminoácidos formam a estrutura conforme das proteínas. Acredita-se que aminoácidos possam ter chegado a Terra trazidos por meteoros e meteoritos, e por isso, possam ter desempenhado um papel importante no surgimento da vida no planeta. A análise da fotodegradação e da estrutura eletrônica dos aminoácidos em fase gasosa constitui um ponto partida na compreensão da origem molecular da vida.

Aminoácidos na forma gasosa são obtidos por aquecimento. A degradação térmica de um aminoácido pode produzir resultados incorretos quando espectros de fotoelétrons e de tempo de voo são analisados. Nesta perspectiva, realizamos um estudo criterioso da degradação termicamente induzida do α -aminoácido DL-Valina quando volatizado em diferentes regimes de temperatura. Estabelecemos critérios para evitar a decomposição termicamente induzida na amostra, bem como, descrevemos as mudanças nos espectros de massa produzidos, que são comumente tomados em altas temperaturas.

Espectros de PEPICO registrados utilizando um feixe de fótons na região de 11.2-21.5 eV, nos permitiram analisar a produção dos fragmentos iônicos desta molécula, descrevendo os seus canais de dissociação. As curvas de produção parcial de íons foram construídas usando um novo método de cálculo das áreas dos picos no espectro de tempo de voo. Pela primeira vez, são apresentados os potenciais de surgimento de oito fragmentos para esta molécula.

Somado a isso, um espectro de fotoelétrons de valência da fase gasosa da DL-Valina foi obtido com o auxílio de uma lâmpada de He I ($h\nu = 21.217\text{eV}$) e gravado pelo Analisador de elétrons Scienta-R4000 que trabalha a altas pressões na câmara de medida. O espectro obtido contrasta com o único espectro de fotoelétrons dessa molécula citado na literatura. As energias dos orbitais de mais alta valência, calculadas pelo grupo de Simulação e Modelagem Molecular da Universidade de São Paulo (USP), são utilizadas para a análise das estruturas deste espectro. Um bom

acordo foi obtido entre as predições teóricas e os resultados experimentais.

Abstract

Amino acids are the *building blocks* of proteins. It is believed that amino acids may have come to Earth brought by meteors and meteorites, and therefore, may have played an important role in the emergence of life on the planet. The photodegradation and electronic structure analysis of amino acids in gas phase is a starting point to understand the molecular origins of life.

Amino acids in gaseous form are obtained by heating. The thermal degradation of an amino acid may produce incorrect results when the photoelectron and time-of-flight spectra are analyzed. By this perspective, we made a careful study of heat-induced degradation of the α -amino acid DL-Valine when volatilized in different temperature regimes. We establish criteria to avoid decomposition thermally induced in the sample and we describe the changes in the mass spectra produced, which are commonly taken at high temperatures.

PEPICO spectra recorded using a beam of photons in the region 11.2-21.5 eV allowed us to analyze the ionic fragments yield of this molecule, describing the dissociation channels. The partial ion yield curves were constructed using a new method of calculation of peak areas in the time-of-flight spectrum. For the first time, appearance energies of eight fragments for this molecule are presented.

Added to this, a valence photoelectron spectra from the gas phase of the DL-valine is obtained with the aid of a lamp He I ($h\nu = 21.217$ eV) and recorded by the electron analyzer Scienta-R4000 that runs at high pressures in the main chamber. The spectrum obtained contrasts with the single photoelectron spectra of this molecule reported in the literature. The highest occupied molecular orbitals, calculated by the group of Simulation and Molecular Modeling of University of São Paulo (USP), are used to analyze the structures in this spectrum. A good agreement was obtained between the theoretical predictions and experimental results.

Siglas

- **BO** Born-Oppenheimer
- **CCD** Charge-coupled device
- **CNPq** Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- **ESCA** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
- **HF** Hartree-Fock
- **HOMO** Highest Occupied Molecular Orbital
- **KER** Kinetic Energy Release
- **KT** Koopmans theorem
- **LNLS** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- **MCP** Multi Channel Plate
- **MCT** Ministério da Ciência e Tecnologia
- **MO** Molecular Orbital
- **OM** Orbital Molecular
- **OVGF** Outer Valence Green's Function
- **PEPICO** Photoelectron-Photoion-Coincidence
- **PEPIPICO/PE2PICO** Photoelectron-Photoion-Photoion-Coincidence
- **PES** Photoelectron Spectroscopy

- **PIY** Partial Ion Yield
- **PS** Potenciais de Surgimento
- **PS** Pole Strengths
- **PPI** Produção Parcial de Íons
- **PTI** Produção Total de Íons
- **SCF** Self-Consistent-Field
- **TDC** Time-to-digital Converter
- **TDV** Tempo de Vôo
- **TGM** Toroidal Grating Monochromator
- **TIY** Total Ion Yield
- **TOF** Time-of-flight
- **u.m.a.** Unidade de massa atômica
- **UPS** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
- **USP** Universidade de São Paulo
- **UV** Ultraviolet
- **VUV** Vacuum Ultraviolet
- **XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy

Sumário

1	Introdução	1
2	Tópicos sobre Aminoácidos	5
2.1	Isomerismo	6
2.2	Zwitterions	8
2.3	Aminoácidos fundamentais	9
2.4	Valina - $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	9
3	Mecanismos de Relaxação na Interação Radiação-Matéria	12
3.1	Aproximação de Hartree-Fock	14
3.1.1	Teorema de Koopman	16
3.2	Transições eletrônicas	17
3.3	Fotoabsorção e Relaxação	18
3.3.1	Fotoionização, Fotoexcitação e Autoionização dos Níveis de Valência	19
3.3.2	Dissociação e Pré-Dissociação	20
4	Técnicas espectroscópicas e Descrição Experimental	24
4.1	Espectroscopia de Fotoelétrons	24
4.1.1	Princípios Físicos	25
4.1.2	Fotoionização de um único átomo ou molécula	26
4.1.3	Gravação do espectro de fotoelétrons	27
4.1.4	Dispositivo de inserção da amostra gasosa	30

4.2	Espectroscopia de Massas por Tempo de Vôo acoplada a Técnica de Multicoindências	33
4.2.1	A equação de Tempo de Vôo e o Processo de detecção	34
4.2.2	Câmara Rotativa	40
4.2.3	Espectroscopia de Massas por Quadrupolo	40
4.3	Radiação Síncrotron	43
4.3.1	LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	46
4.3.2	Linha D05A - TGM	47
4.3.3	Filtro de Harmônicos	48
5	Resultados e Discussão	50
5.1	Degradação Termicamente Induzida da Amostra	50
5.2	Fragmentos e Rotas de Fragmentação da DL-Valina	61
5.2.1	$m/q = 75$	65
5.2.2	$m/q = 74$	65
5.2.3	$m/q = 73$	66
5.2.4	$m/q = 72$ e 57	66
5.2.5	$m/q = 70$	66
5.2.6	$m/q = 58$	66
5.2.7	$m/q = 56-53$	68
5.2.8	$m/q = 39 - 46$	68
5.2.9	$m/q = 27 - 30$	69
5.2.10	$m/q = 18$ e 19	70
5.3	Curvas de Produção Parcial de Íons - PPI	70
5.4	Espectro de Fotoelétrons	76
6	Conclusão e Perspectivas	83
A	Rotina para tratamento de dados	86
B	Dados teóricos	90

Lista de Figuras

1.1	Aparato usado no experimento original de Miller [4].	2
2.1	Molécula da Lisina com seus carbonos indicados.	6
2.2	Estrutura geral de um α -aminoácido.	6
2.3	Isômeros de um aminoácido genérico.	7
2.4	Estrutura de geral de um aminoácido em sua forma não ionizada e sua forma zwitteriônica.	8
2.5	Os 20 aminoácidos fundamentais, abreviaturas e propriedades dos radicais.	10
2.6	Os dois isômeros da Valina.	11
3.1	Representação de uma Superfície de Potencial. Caso “n” dimensional [47].	15
3.2	Principais processos de relaxação eletrônica: Decaimento Auger ou Autoionização, Excitação e Ionização para níveis de caroço e valência. Detalhes dos processos de níveis de caroço podem ser encontrados em [38, 39, 40]. (1) Ionização simples da camada de valência, (2) Fotoexcitação da valência, (3) Relaxação por autoionização.	20
3.3	Representação esquemática do Princípio de Franck-Condon, a transição vibracional da molécula é para o nível que mais se “aproxima” da função de onda do estado fundamental do menor estado eletrônico. Em azul, transição verticalmente acima (absorção); em verde, transição vertical abaixo (fluorescência).	22

3.4	(a) Limite de Dissociação - quando a molécula faz uma transição acima dos níveis vibracionais mais altos. O espectro discreto aparece contínuo além da zona chamada limite de dissociação. (b)Pré-dissociação - Quando duas curvas de potencial se cruzam, sendo uma de um estado dissociativo B. Por conversão interna a molécula passa ao estado B e conseqüentemente se fragmenta. O espectro perde a característica discreta antes do limite de dissociação; quando os fótons incidentes têm energia suficiente para excitar a molécula para um nível vibracional mais alto que aquele da intersecção, a estrutura discreta volta a reaparecer no espectro.	23
4.1	Esquema de um Analisador de Elétrons típico. (1)Fonte de feixe ionizante. (2)Amostra Gasosa. (3)Lentes focalizadoras. (4)Eletrodos hemisféricos. (5)Conjunto MCP+CCD. (6)Gravação do espectro de fotoelétrons. <i>Adaptado da referência</i> [30]	28
4.2	Trajetória de um elétron com energia de passagem E_p	29
4.3	Visão geral da montagem do experimento de PES e de fotodegradação. Em (3) é possível ver a entrada do analisador próximo a disposição do forno e lâmpada de He, em (4) vemos o quadrupolo acoplado a mesma câmara.	31
4.4	A esquerda: Detalhe do forno utilizado nas medidas deste trabalho. A direita: Agulha acoplada ao forno.	31
4.5	Analisador de elétrons VG Scienta R4000 acoplado a câmara experimental.	32
4.6	Geometria básica de um espectrômetro de massa do tipo TOF Wiley-McLaren. Distâncias das regiões de extração, aceleração e tubo de vôo iguais a s , d e D respectivamente. 1 e 2 representam íon e elétron respectivamente [22].	34

4.7	Esquema do espectrômetro de massa por tempo de voo montado para medidas em coincidência entre elétrons e íons [39]. As tensões aplicadas no <i>modo eficiência</i> estão indicadas (Tabela 4.1).	37
4.8	Detalhe Câmara Rotativa.	41
4.9	Esquema básico de um analisador de massa do tipo quadrupolo [34] .	42
4.10	Detector do tipo copo de Faraday [43].	42
4.11	Padrão de emissão do elétron em órbita circular, com $v/c \approx 1$ [40]. . .	43
4.12	Detalhe de um trecho do anel de armazenamento com seus dispositivos de inserção (<i>esquerda</i>). Esquema do funcionamento de um Ondulador (<i>direita</i>) [45].	45
4.13	Visão geral do LNLS com suas 15 linhas de luz.	47
4.14	Esquema da configuração atual da linha TGM. Adaptada da referência [27].	48
4.15	Espectro de tempo de voo da L-alanina com radiação ionizante de 12eV. A linha tracejada corresponde ao espectro tomado sem o filtro, os círculos são o espectro tomado com o filtro na pressão de 0.1mbar de Neônio, por fim, a linha contínua é o espectro tomado na pressão de 0.21mbar de Neônio. [56]	49
5.1	Esquema do forno e encaixe para o termopar, desenvolvido para repetibilidade dos resultados de temperatura.	51
5.2	Espectro de massa obtido com o quadrupolo, tomado a 94°C. Os picos principais estão identificados.	53
5.3	Evolução do espectro de massas em função da temperatura do forno. Omitimos as temperaturas superiores a 134°C pois as intensidades eram muito pequenas comparativamente à escala do gráfico.	53
5.4	Evolução do espectro de massas com temperatura.	56
5.5	Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno- Dados do quadrupolo.	57

5.6	Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno- Dados do quadrupolo.	58
5.7	Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno - Dados do TOF.	59
5.8	Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno - Dados do TOF.	60
5.9	Espectro de tempo de vôo (PEPICO) da DL-Valina em 20 eV.	62
5.10	Espectro de massas (PEPICO) da DL-Valina em 20 eV.	62
5.11	Dois possíveis mecanismos de fragmentação do íon pai molecular 117 no íon 46 com migração de grupos funcionais [54].	69
5.12	PIY dos picos $m/q = 70-75$	71
5.13	PIY dos picos $m/q = 53-58$	71
5.14	PIY dos picos $m/q = 39-46$	72
5.15	PIY dos picos $m/q = 27-30$	72
5.16	PIY dos picos $m/q = 18$ e $m/q = 19$	73
5.17	Fragmentos 28 e 29.	76
5.18	Fragmentos 55 e 56.	76
5.19	(a) Espectro de fotoelétrons da DL-Valina. (b) Convolução do espectro teórico obtido dos dados teóricos obtidos com OVGf em 3ª ordem. No gráfico experimental (a) estão indicados os 5 primeiros orbitais ocupados mais externos (HOMO), obtidos com OVGf em 3ª ordem.	78
5.20	Ajuste para a determinação das cinco estruturas presentes no espectro.	80
5.21	Figuras 3D dois seis primeiros orbitais ocupados de mais alta valência. Os outros orbitais podem ser vistos no apêndice B.	81
B.1	Espectro teórico da Valina obtido com OVGf em 2ª ordem e conjunto de bases aug-cc-pVDZ.	92
B.2	Espectro teórico da Valina obtido com OVGf em 3ª ordem e conjunto de bases aug-cc-pVDZ.	92

B.3	Convolução do espectro teórico obtido dos dados da figura B.2 (OVGF 3 ^a ordem).	93
B.4	HOMO em duas perspectivas.	94
B.5	HOMO-1 em duas perspectivas.	95
B.6	HOMO-2 em duas perspectivas.	96
B.7	HOMO-3 em duas perspectivas.	97
B.8	HOMO-4 em duas perspectivas.	98
B.9	HOMO-5 em duas perspectivas.	99
B.10	HOMO-6 em duas perspectivas.	100
B.11	HOMO-7 em duas perspectivas.	101
B.12	HOMO-8 em duas perspectivas.	102

Lista de Tabelas

4.1	Potenciais Padrão do espectrômetro de massas por tempo de vôo. Adotamos o modo eficiência em nossos experimentos.	39
5.1	Intensidades relativas dos fragmentos. A quarta coluna indica os resultados encontrados neste presente trabalho.	64
5.2	Fragmentos iônicos e neutros.	67
5.3	Potenciais de Surgimento (PS) dos fragmentos.	74
5.4	Potencial de Ionização (eV) para os sete orbitais ocupados de mais alta valência e intensidade de transição (PS) entre parênteses. Calculados por: Teorema de Koopmans (KT) na segunda coluna, Outer-Valence-Green-Functions (OVGF) em 2 ^a ordem na terceira coluna e OVGF em 3 ^a ordem na quarta coluna (Apêndice B).	79
B.1	Potencial de Ionização (eV) para os sete orbitais ocupados de mais alta valência e intensidade de transição (<i>pole strengths</i> - PS) entre parênteses. Calculados por: Teorema de Koopmans (KT) na segunda coluna, Outer-Valence-Green-Functions (OVGF) em 2 ^a ordem na terceira coluna e OVGF em 3 ^a ordem na quarta coluna (Apêndice B).	91

Capítulo 1

Introdução

Em 1951, o físico Harold Urey apresentava um seminário para estudantes na Universidade de Chicago discursando a respeito da origem do sistema solar e da origem da vida na Terra. As ciências naturais já mostravam que todas as formas de vida consistiam de um conjunto de unidades estruturais : aminoácidos, açúcares, lipídeos e dois tipos de ácidos heterocíclicos chamados purinas e piridiminas. Juntas, estas componentes formavam grandes moléculas poliméricas: os aminoácidos, as proteínas; os açúcares, os polissacarídeos; e as bases, os ácidos nucleicos. O conjunto destes polímeros complexos cercados por uma membrana lipídica formavam as células vivas [1].

A grande dificuldade de compreensão dos cientistas daquela época residia no fato que estas unidades estruturais só eram produzidas por organismos vivos. Isso produzia um enorme paradoxo: Como a vida poderia ter surgido na Terra se as unidades estruturais só eram produzidas por plantas e animais vivos? Além disso, as discussões acerca da “sopa primordial”, proposta por Oparin [2], especulavam sobre a produção destas unidades estruturais numa atmosfera sem oxigênio.

Por enquanto, esta linha de pensamento ainda não passava de uma hipótese, a conhecida hipótese de Oparin, que partia de um ponto de vista Darwiniano. O ouvinte da palestra, Stanley Miller, até então um recém graduado, com base nas idéias e nos trabalhos de Urey e Oparin, iniciou suas pesquisas que culminaram em seu famoso e pioneiro experimento que simulava uma atmosfera primordial composta

por CH_4 , NH_3 , H_2O e H_2 [3]. Foram encontrados como subprodutos de seu experimento: aldeídos, ácidos carboxílicos e aminoácidos (com seus dois enantiômeros -L e -D, seção 2.1). Este experimento foi a primeira evidência experimental da possibilidade de síntese abiótica de moléculas prébióticas a partir de moléculas simples.

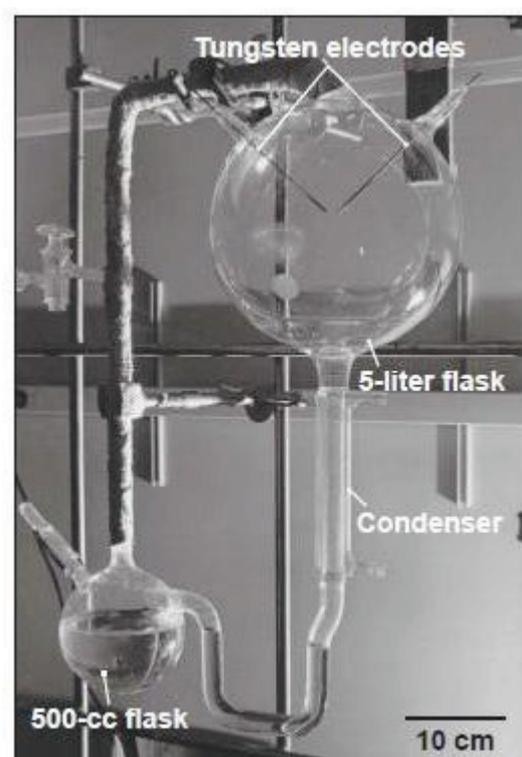


Figura 1.1: Aparato usado no experimento original de Miller [4].

Entretanto, a hipótese da “sopa prebiótica” não é totalmente aceita para a origem da vida. Muitos cientistas discordam da composição da atmosfera primordial proposta no experimento de Miller [4, 6].

Essencialmente, existem duas possíveis hipóteses para a geração de vida na Terra: a *endógena* e a *exógena*. De maneira geral, já discutimos a primeira; onde a partir de moléculas simples da atmosfera primordial terrestre outras moléculas mais complexas podem ter sido sintetizadas. Na segunda, mais diretamente ligada a este trabalho, segue-se a linha de que a maioria das moléculas orgânicas tenham vindo

do espaço, trazidas por cometas, asteróides, meteoritos e ainda partículas de nuvens interplanetárias. Isso parece ser bem coerente com os diversos resultados experimentais já obtidos [5, 8]. A idéia é que elas tenham sido sintetizadas primeiramente na nuvem primordial do sistema solar. Estas moléculas foram incorporadas pelos cometas e meteoritos distantes da estrela central e então, alcançaram o nosso planeta [7], onde, envolvidas em meio aquoso, puderam evoluir depois que a temperatura terrestre diminuiu. O parte atrativa desta teoria é que se fica provado que existe uma ligação entre as moléculas pré-bióticas produzidas no espaço e o aparecimento da vida na Terra, há uma chance maior da vida estar amplamente difundida no universo e não ser apenas um caso fortuito do nosso planeta. Ressalte-se portanto, que essas hipóteses não são inter-excludentes.

Os estudos dos aminoácidos têm atraído um considerável interesse dos pesquisadores nos últimos anos, já que eles são essenciais na construção da estrutura das proteínas e conseqüente desenvolvimento e surgimento de vida na terra [9, 11]. Diversos autores publicam seus trabalhos com vários regimes de temperatura para a volatização de aminoácidos [11, 31, 53, 57], no entanto, não parece haver na literatura nenhum estudo sistemático da degradação térmica destes aminoácidos.

Tais dúvidas, acerca da integridade das amostras, podem gerar inconsistências com a espécie não degradada, a partir dos dados espectrais obtidos. Realizamos um estudo criterioso da evolução do espectro de massas da DL-Valina em regimes crescentes de temperatura, a fim de estudar a degradação térmica deste aminoácido.

Apresentamos um espectro de fotoelétrons do mesmo aminoácido, que diverge do único espectro de fotoelétrons publicado por Klasinc [53]. Adicionado a isso, cálculos teóricos realizados pelo grupo de simulação e modelagem molecular da USP/SP tentaram reproduzir o espectro de fotoelétrons e permitiram que as estruturas do espectro fossem analisadas.

Num outro momento, construimos as curvas de produção parcial de íons (PIY) dos fragmentos da DL-Valina usando a Técnica de Multicoindências conjuntamente à técnica de Espectroscopia de Massas por Tempo de Vôo, o que tornou

possível a determinação dos Potenciais de Surgimento (PS) de diversos fragmentos. Nossos dados foram tomados na linha de luz-TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Estas medidas possuem um diferencial em relação a outras medidas de PIY de diversos aminoácidos. Recentemente, a linha TGM passou por uma modificação, na qual um filtro de altos harmônicos foi adicionado a linha. Curvas de produção parcial de íons são afetadas severamente por estes altos harmônicos, já que a monocromaticidade da radiação fica comprometida. Desta maneira, fragmentos não relativos a uma energia específica surgem no espectro de massas, comprometendo a validade dos resultados obtidos. De modo ainda mais severo, resultados para potenciais de surgimento de um determinado íon ficam em xeque. Por este motivo, vários resultados de potenciais de surgimento de diversos aminoácidos, apresentados por outros grupos, necessitam ser revistos.

Ainda concernente aos dados de PIY, usamos uma nova forma para calcular a área dos picos no espectro de massas; estas áreas são usadas para construir os pontos da curva de PIY. Com esse procedimento, conseguimos uma melhora substancial na discriminação de picos superpostos no espectro de massas por tempo de voo.

Esta dissertação se encontra assim estruturada: no *capítulo 2*, apresentamos uma breve introdução ao estudo de aminoácidos, características químicas e motivação para nosso estudo. No *capítulo 3*, a descrição dos processos de interação entre a radiação e matéria, especificadamente, entre os níveis de valência de uma molécula e a radiação. No *capítulo 4*, descrevemos as técnicas experimentais e todo o aparato utilizado em nossas medidas. Nos *capítulos 5 e 6*, a análise de dados e as conclusões e perspectivas desta dissertação. Por fim, no Apêndice A, mostramos a forma como os pontos da curva de PIY foram calculados e no apêndice B os resultados da simulação teórica realizada pelo grupo simulação e modelagem molecular da USP/SP.

Capítulo 2

Tópicos sobre Aminoácidos

Aminoácidos são críticos para a vida e desempenham uma grande variedade de papéis no metabolismo. Uma de suas funções mais importantes é a composição das proteínas, que são fundamentais para surgimento de vida na terra.

Aminoácidos são moléculas que contêm um grupo amina¹, um grupo ácido carboxílico² e um radical característico. Estas moléculas são muito importantes em bioquímica quando nos restringimos a um grupo específico de aminoácidos chamados α -aminoácidos. Eles possuem fórmula geral estrutural igual a $\text{H}_2\text{NCHR}\text{COOH}$, onde o radical **R** é aquele que caracteriza um determinado aminoácido. Nos α -aminoácidos, o radical **R** está ligado ao α -carbono, que é o primeiro carbono que está ligado a carboxila. Se o radical **R** estiver ligado ao β ou γ -carbono, teremos os β e γ -aminoácidos, confira na figura (2.1). Os α -aminoácidos são os aminoácidos

¹As aminas podem ser compostos orgânicos, bem como, grupos funcionais, que é o caso dos aminoácidos. Elas derivam da amônia (NH_3), onde um ou mais hidrogênios podem ser substituídos por um grupo alkyl ou aryl. O grupo alkyl é formado por hidrocarbonetos, onde o mais simples deles é o metil (CH_3), o grupo aryl, no contexto de química orgânica, corresponde a qualquer grupo funcional ou substituinte derivado de um anel aromático simples.

²Ácidos carboxílicos são ácidos orgânicos caracterizados pela presença de um grupo carboxila, que tem a fórmula estrutural -C(=O)OH , usualmente escritos como -COOH ou $\text{-CO}_2\text{H}$.

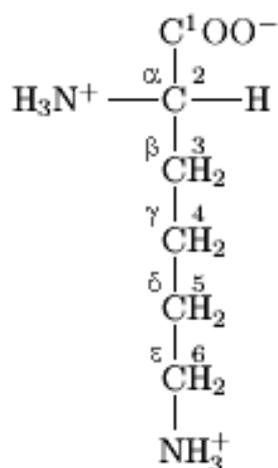


Figura 2.1: Molécula da Lisina com seus carbonos indicados.

mais comuns encontrados na natureza.

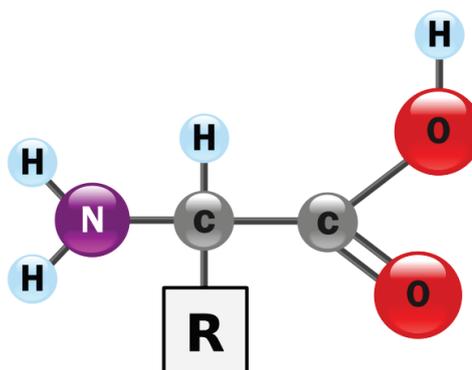


Figura 2.2: Estrutura geral de um α -aminoácido.

2.1 Isomerismo

Todos os principais α -aminoácidos, exceto a glicina, podem existir nas suas duas formas isômeras³. Estas formas são chamadas -L (esquerda, levo-rotatória

³Isômeros são compostos que possuem a mesma fórmula molecular. No caso específico dos α -aminoácidos estamos lidando com os estereoisômeros, que são moléculas cujos átomos têm a

ou levógera) ou -D (direita, destro-rotatória ou dextrógera), correspondentes a orientação da molécula. Cada isômero, -L ou -D, é a imagem especular do outro, não sendo superponíveis. Esta propriedade também é conhecida como quiralidade. Uma molécula quiral e sua imagem - (L e D) - formam um par enantiomérico de isômeros (figura 2.3). Os aminoácidos L representam a grande maioria dos aminoácidos encontrados nas proteínas, os aminoácidos D são encontrados em algumas proteínas produzidas por organismos marinhos. Por exemplo, nos seres humanos, 100% dos aminoácidos são do tipo L. Diversos estudos já foram feitos de modo a tentar compreender qual o mecanismo que gera a diferença na quantidade de compostos quirais de um dado aminoácido nos organismos vivos [12, 13], chamamos este comportamento de *excesso enantiomérico*. Uma possível hipótese, supõe que a interação da radiação com estes isômeros geraria tal excesso. Autores simulam condições interestelares, como por exemplo, a composição de blocos de gelo perto das estrelas protoestelares, observando a produção de aminoácidos de forma não racêmica quando incidem radiação ultravioleta sobre a mistura [17]. Outra hipótese, concebida pelos mesma forma estrutural, mas diferem na forma como esses mesmos átomos estão orientados no espaço. Além disso, estes compostos apresentam atividade ótica e suas moléculas não sobrepõem sua imagem especular.

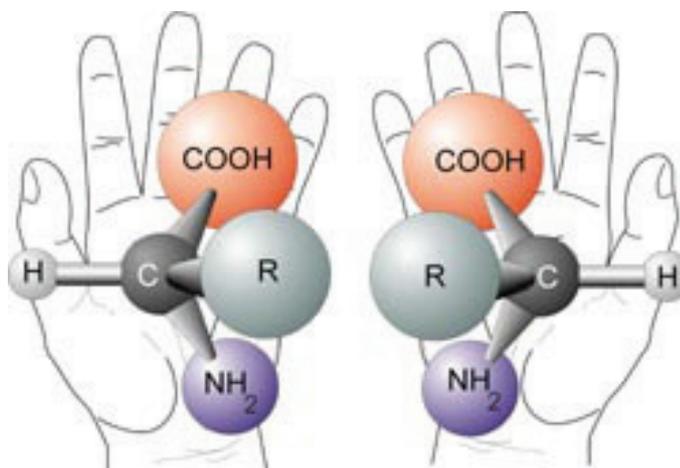


Figura 2.3: Isômeros de um aminoácido genérico.

pesquisadores de nosso grupo, acredita que a geração de uma pequena assimetria na população dos enantiômeros aliada à fotodegradação, pode ter gerado um excesso na população de determinado enantiômero e, como fruto desse excesso, um isômero pode ter dominado sobre o outro. Assim, estudos de fotodegradação são um dos pontos de partida para futuros estudos sobre o excesso enantiomérico de determinados aminoácidos.

2.2 Zwitterions

Aminoácidos têm os grupos ácido carboxílico e amina juntos em suas estruturas, isso os caracteriza como ácido e base ao mesmo tempo, os chamados grupos anfóteros, que vão desempenhar um certa característica dependendo do meio reagente em que estiverem. Até um certo pH, conhecido como ponto isoelétrico, o aminoácido não tem nenhuma mudança em sua carga, o número de grupos amônio protonados (cargas positivas) e grupos carboxilatos desprotonados (cargas negativas) são iguais. Todos os aminoácidos possuem pontos isoelétricos diferentes. Os íons produzidos no ponto isoelétrico têm cargas negativas e positivas, eles são conhecidos como zwitterions (possuem carga total zero, porém, carregam cargas formais em diferentes átomos), figura 2.2. Zwitterion vem do alemão e significa “hermafrodita”. Evidências experimentais sugerem que aminoácidos não existam em sua forma zwi-

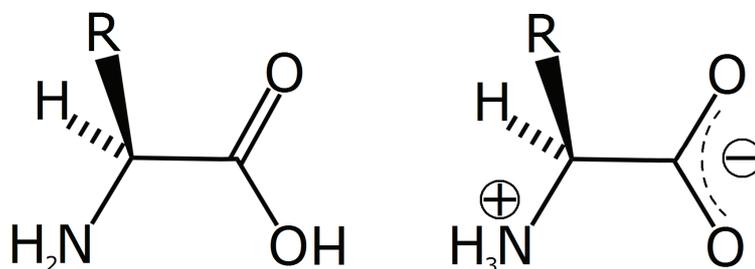


Figura 2.4: Estrutura de geral de um aminoácido em sua forma não ionizada e sua forma zwitteriônica.

zwitteriônica na fase gasosa, como no caso da glicina, entretanto, podem existir como zwitterions em sólidos e em solução polares como a água [29]. Essa característica, a não existência da forma zwitteriônica na fase gasosa, é muito importante para as nossas medidas, pois assumimos que a molécula da valina, em fase gasosa, está em sua forma não ionizada.

2.3 Aminoácidos fundamentais

De todos os aminoácidos conhecidos, 20 formam o código genético humano [18], tal fato, mostra o caráter estrutural dos aminoácidos. Juntos, eles formam pequenas cadeias poliméricas chamadas peptídeos ou longas cadeias chamadas polipeptídeos/proteínas. Se por um lado, 20 aminoácidos fundamentais (Figura 2.2) formam nossas proteínas, outros tantos podem ser sintetizados por mecanismos celulares [10]. Não podemos, é claro, restringir a “vida” aos seres humanos, mas usamos esse caso como exemplo ilustrativo.

É importante considerar que existem diversos mecanismos complexos que podem ter dado origem aos aminoácidos, e que a hipótese exógena, apresentada neste trabalho, é apenas uma das inúmeras correntes no meio acadêmico. Detalhes dessas outras hipóteses podem ser encontradas no livro de Budisa [18].

2.4 Valina - $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Tal como a Leucina, Alanina e Isoleucina, a Valina não possui nenhum grupo reativo em seu radical. Em seu caso específico, possui apenas 2 grupos metil ($-\text{CH}_3$). A valina tem a importante propriedade de não interagir favoravelmente com a água. Ao invés disto, interage muito mais favoravelmente com a Leu, Ala e Ile e com átomos não polares. Este é um dos fatores mais importantes na estrutura conforme das proteínas. Junto com a Valina, estes outros aminoácidos podem ser

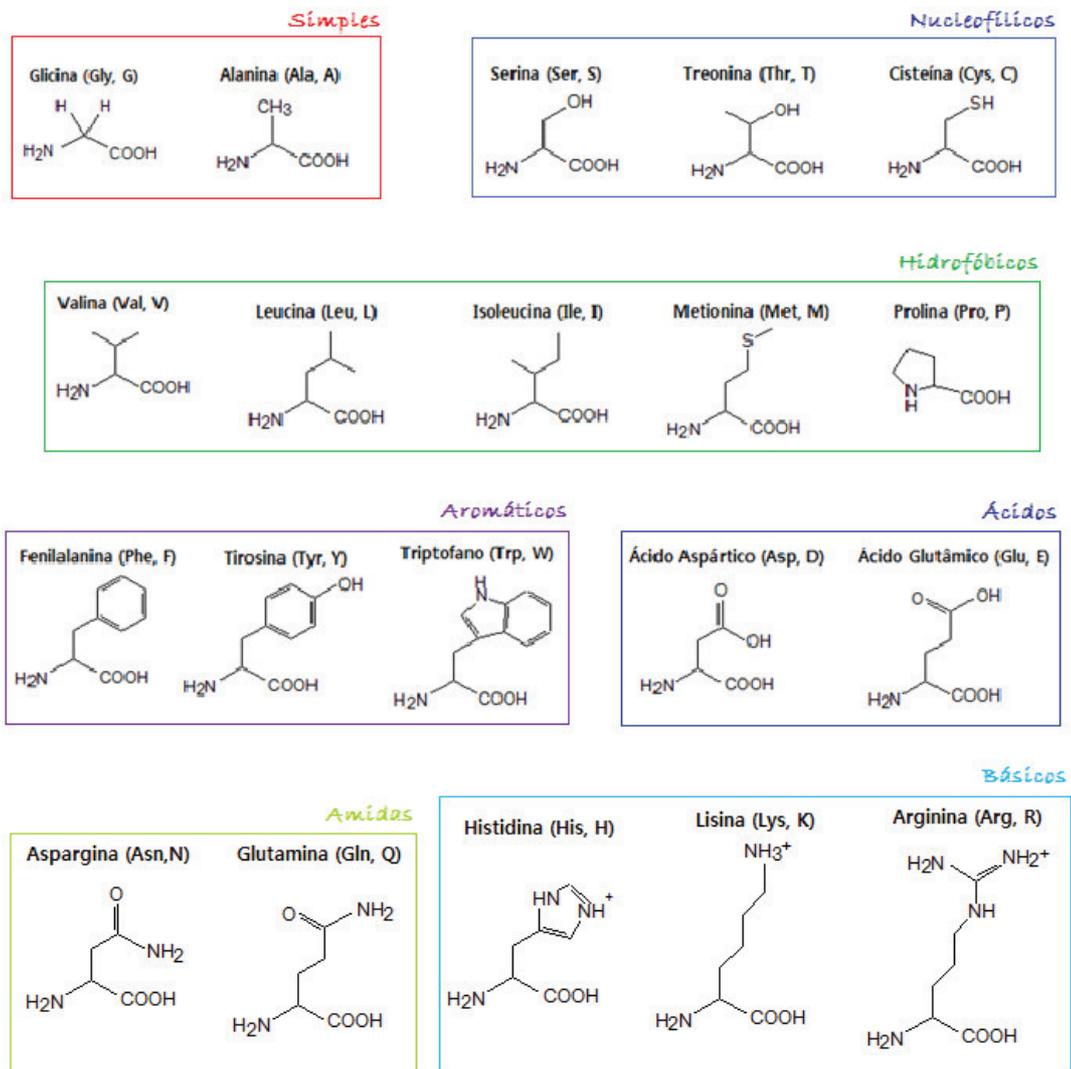


Figura 2.5: Os 20 aminoácidos fundamentais, abreviaturas e propriedades dos radicais.

considerados os “tijolos”, ao redor dos quais, a molécula da proteína está assentada.

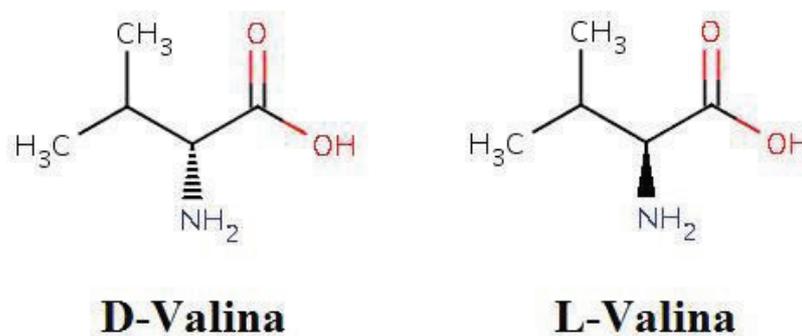


Figura 2.6: Os dois isômeros da Valina.

A Valina foi a molécula analisada nesta dissertação, em sua forma de DL-Valina, ou seja, uma mistura racêmica. A L-Valina é um dos aminoácidos essenciais, haja visto que os seres humanos só possuem o isômero -L. É importante lembrar que D-Valina e L-Valina foram observadas no meteorito de Murray, indicando também uma possível origem extra-terrestre, ou ainda, uma pequena contaminação terrestre, sendo a primeira a hipótese mais provável [16].

Capítulo 3

Mecanismos de Relaxação na Interação Radiação-Matéria

Definimos *orbital* como uma função de onda para uma única partícula, um elétron. Como estamos preocupados em descrever a estrutura eletrônica molecular, usaremos a definição de *orbital molecular* para os elétrons. Na teoria dos orbitais moleculares (MO) é aceito que os elétrons não fazem parte de ligações específicas, mas da molécula como um todo [23].

Encontrar soluções aproximadas para a Equação de Schrödinger não é uma tarefa simples, exceto para casos como o H_2^+ , nos deparamos com problemas envolvendo muitos corpos. A aproximação de Born-Oppenheimer (BO)[47] é um dos pontos de partida na tentativa de solucionar problemas de átomos ou moléculas de n elétrons.

Nessa aproximação, supomos que o núcleo, sendo muito mais pesado que o elétron, pode ser considerado estacionário ao comparar seu movimento ao movimento eletrônico. Isso nos permite separar a função de onda de um orbital molecular em duas partes: uma relativa à parte eletrônica e outra à parte nuclear, de tal sorte, que a solução da parte eletrônica se torna uma função paramétrica da distância internuclear.

Os auto-valores do Hamiltoniano eletrônico ¹ fornecem as energias dos estados eletrônicos. A solução da Equação de Schrödinger da parte eletrônica do Hamiltoniano, a função de onda eletrônica e a energia eletrônica, podem ser escritos, respectivamente:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ele}\psi_{ele} &= \varepsilon_{ele}\psi_{ele} \\ \psi_{ele} &= \psi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \\ \varepsilon_{ele} &= \varepsilon_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}).\end{aligned}\tag{3.1}$$

Note-se que a função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares. Por dependência paramétrica, entenda-se que a função de onda eletrônica é diferente para cada conformação nuclear. A energia total do sistema molecular, para uma dada separação internuclear fixa, deve incluir um termo de repulsão entre os núcleos, que pode ser considerado constante, tal que:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.\tag{3.2}$$

Ao resolvermos o problema eletrônico, também podemos resolver a parte nuclear do problema, basta que levemos em conta o movimento dos núcleos e consideremos o campo médio produzido pelos elétrons.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{nuc} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \langle \mathcal{H}_{ele} \rangle \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}) \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{total}(\{\mathbf{R}_A\}).\end{aligned}\tag{3.3}$$

A energia total $\varepsilon_{total}(\{\mathbf{R}_A\})$ funciona como um potencial para o movimento nuclear. Essa função constitui uma superfície de potencial, figura 3.1, na qual os núcleos podem se mover, obtida pela solução da parte eletrônica do Hamiltoniano.

¹Este Hamiltoniano leva em conta a energia cinética dos elétrons, a repulsão elétron-elétron e a interação elétron-núcleo.

A solução da parte nuclear da equação de Schrödinger descreve a vibração, rotação e translação da molécula na forma:

$$\mathcal{H}_{nuc}\phi_{nuc} = \varepsilon\phi_{nuc} \quad (3.4)$$

$$\phi_{nuc} = \phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.5)$$

Onde ε inclui todas as contribuições de energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional da molécula. Nossa função de onda total tem forma,

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \psi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.6)$$

Após ler esta seção, o leitor deve ser capaz de diferenciar energia eletrônica, equação 3.1, de energia total, equação 3.2, já que a última, inclui o termo de repulsão nuclear. O leitor também deve perceber que na aproximação de Born-Oppenheimer, o autovalor da energia ε , da parte nuclear do problema, contém todas as contribuições de energia do sistema molecular. Em suma, na tentativa de encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger, apresentamos a aproximação de Born-Oppenheimer. Para darmos outro passo adiante, levaremos em conta outra aproximação: a aproximação de Hartree-Fock, que será discutida de maneira geral na seção seguinte.

3.1 Aproximação de Hartree-Fock

A função de onda anti-simétrica mais simples, que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de n elétrons, é o determinante de Slater,

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_n\rangle, \quad (3.7)$$

onde os χ_i representam os *spins orbitais*². O princípio variacional estabelece que a melhor função de onda desta forma funcional é aquela que minimiza o valor esperado

²A função de onda para um elétron que descreve ao mesmo tempo sua distribuição espacial e seu *spin* chama-se *spin orbital*.

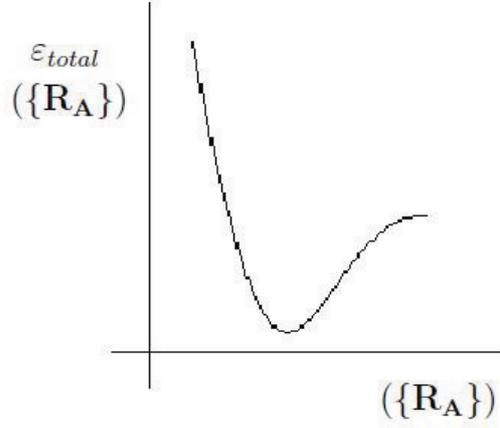


Figura 3.1: Representação de uma Superfície de Potencial. Caso “n”dimensional [47].

para o autovalor do Hamiltoniano

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle, \quad (3.8)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano da parte eletrônica. A flexibilidade variacional na função de onda (3.7) está na escolha dos *spins* orbitais. Minimizando E_0 com respeito a escolha dos *spins* orbitais χ , podemos derivar uma equação, chamada equação de Hartree-Fock que determina quais são os *spins* orbitais otimizados. As equações de Hartree-Fock são equações de autovalores que têm a forma:

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (3.9)$$

onde \mathbf{x}_i especifica quais as coordenadas espaciais e de *spin* do elétron \mathbf{i} no orbital χ . $f(i)$ é um operador efetivo de um elétron, chamado *operador de Fock* que tem a forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i), \quad (3.10)$$

onde $v^{HF}(i)$ é o potencial *médio* experimentado pelo i -ésimo elétron devido a presença dos outros elétrons, e a outra parte deste operador é o *Hamiltoniano de caroço*

para um elétron, descrevendo a energia cinética e potencial do i -ésimo elétron na interação com o A -ésimo núcleo (caroço). A essência da aproximação de Hartree-Fock é substituir um problema complicadíssimo de muitos elétrons, por um problema de um elétron, no qual, a repulsão entre os elétrons é tratada como uma média. O potencial $v^{HF}(i)$, ou de forma equivalente, o “campo” visto pelo i -ésimo elétron depende dos *spins* orbitais dos outros elétrons, isto é, o operador de Fock depende das suas autofunções. Assim, esse operador é não linear e deve ser resolvido iterativamente, de modo que este método é do tipo auto-consistente (*Self-Consistent-Field-SCF*).

A partir de um *chute* inicial para os *spins* orbitais, podemos calcular o campo médio v^{HF} visto por cada elétron e então resolver a equação de autovalores (3.9) para um novo conjunto de *spins* orbitais. Usando estes novos *spins* orbitais, podemos obter novos campos e repetir o procedimento até que a auto-consistência seja alcançada. A solução do problema de autovalores fornece um conjunto de *spins* orbitais ortonormais com energias orbitais $\{\varepsilon_k\}$.

3.1.1 Teorema de Koopman

O teorema nos diz que dado um único determinante de Hartree-Fock de um sistema de n elétrons $|\psi_0\rangle$, com energias de seus *spins* orbitais ocupado e virtual igual a ε_a e ε_r , respectivamente, o potencial de ionização (PI) para produzir um único determinante com $(n-1)$ elétrons e idênticos *spins* orbitais $|\psi_0^{N-1}\rangle$, obtido pela remoção de um elétron de um *spin* orbital χ_a , e a eletroafinidade para produzir um único determinante com $(n+1)$ elétrons e idênticos *spins* orbitais $|\psi_0^{N+1}\rangle$, obtido pela adição de um elétron no *spin* orbital χ_r , são justamente $-\varepsilon_a$ e $-\varepsilon_r$, respectivamente.

Esse teorema nos fornece uma maneira aproximada de calcular os potenciais de ionização e as afinidades eletrônicas. Se $|\psi_0\rangle$ é uma espécie neutra, ele considera que os *spins* orbitais nos $(n\pm 1)$ estados eletrônicos, isto é, os íons positivos e negativos, são idênticos aqueles no estado de n elétrons. De fato, a aproximação

negligencia a relaxação dos *spins* orbitais nos $(n\pm 1)$ estados eletrônicos, pois os *spins* orbitais não são *spins* orbitais otimizados para $|^{N+1}\psi_0\rangle$ ou $|^{N-1}\psi_0\rangle$. Apesar disto, o *teorema de Koopman* é um dos pontos de partida na análise de espectros de fotoelétrons-*Photoelectron Spectroscopy*-PES, já que trabalhamos com a idéia que o potencial de ionização (PI) é igual a energia do orbital do elétron ejetado, formalmente $PI = -\varepsilon_i$.

3.2 Transições eletrônicas

Depois de termos discutido alguns pontos teóricos sobre as aproximações orbitais, não podemos fornecer expressões analíticas simples para os níveis eletrônicos de moléculas mais complexas. De fato, cálculos computacionais sofisticados otimizam e tentam reproduzir as energias dos orbitais, os potenciais de ionização, etc [47]. Assim, a partir daqui, apresentaremos os conceitos desta dissertação de maneira mais qualitativa e, quando pertinente, mostraremos as expressões de interesse.

Podemos dividir os elétrons numa molécula ou átomo de acordo com suas energias de ligação, sendo eles: *elétrons de caroço* ou camada interna, ou ainda, *elétrons de valência* ou camada externa. Os elétrons de caroço podem fornecer informação sobre um átomo específico e sua interação com a vizinhança, por serem elétrons mais localizados. Já os elétrons de valência são delocalizados, pertencendo ao sistema molecular como um todo e participando ativamente das ligações químicas. Elétrons de valência são um dos objetos de estudo nesta dissertação, haja visto que nossas fontes ionizantes (Lâmpada de He I $h\nu=21.217\text{eV}$ e feixe de luz Síncrotron $h\nu=11.2-21.5\text{eV}$) são excelentes para excitar/arrancar elétrons destes orbitais.

Quando uma amostra é irradiada por fótons, vários processos físicos podem ocorrer. Um fóton, com energia suficiente, pode fazer com que um elétron migre para um nível de energia desocupado, ou ainda, arrancá-lo para um nível do *contínuo*³. A fim de interpretar os espectros de fotoelétrons e de produção parcial

³São níveis eletrônicos de energia positiva que se encontram acima do nível de vácuo $E=0$.

de íons corretamente, outros processos também devem ser considerados. Vamos nos concentrar em citar aqueles que sejam importantes para a análise de nossos dados. Dentro da aproximação de dipolo⁴, a interação da onda eletromagnética com um sistema atômico e suas transições eletrônicas são regidas pelas *regras de seleção*, de modo que, nem toda a transição entre estados eletrônicos é permitida. A probabilidade de transição de um estado $|i\rangle$ para um estado $|f\rangle$, na aproximação de dipolo, é proporcional a [49, 51]:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} \propto |\langle f | \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2, \quad (3.11)$$

sendo \mathbf{k} o vetor de polarização da radiação.

3.3 Fotoabsorção e Relaxação

Processos de fotoabsorção e conseqüente relaxação são descritos na figura 3.2, vários deles são referentes as interações fóton-(elétron de caroço). Como também já fora dito, este não é o objeto de estudo desta dissertação (Ex: Excitação/Ionização de Caroço, Decaimento Auger). Para mais detalhes, consultar os trabalhos de membros de nosso grupo de espectroscopia eletrônica [38, 39, 40]. Referindo-se apenas aos orbitais de valência de uma molécula específica, um elétron quando absorve um

⁴Em geral, o comprimento de onda da radiação ionizante ou da radiação emitida na desexcitação de um átomo é muitas vezes maior que o tamanho do átomo ($\lambda_{foton} \cdot |\mathbf{k}| \gg r_{atomo}$), deste modo, podemos aproximar o termo exponencial que descreve a interação eletromagnética $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$. Desta aproximação surgem as *regras de seleção* que regem as transições eletrônicas entre dois estados quânticos $|i\rangle$ e $|f\rangle$. Se levarmos em conta os termos de mais alta ordem na expansão da exponencial, obteremos as regras de transição para quadrupolos elétricos e dipolos magnéticos. Em ambas, as regras de seleção são diferentes daquelas obtidas na aproximação de dipolo elétrico, porém, as taxas de transição são várias ordens de magnitude menores devido ao peso reduzido dos elementos de matriz [48, 51].

fóton pode ser promovido para um orbital ainda mais externo, com $E < 0$, ou ser arrancado para um nível do contínuo. A relaxação deste sistema pode ocorrer quando um elétron mais externo decai para a vacância, originada da fotoabsorção, emitindo um fóton com energia igual a transição por ele realizada, ou também, quando o excesso de energia pode ser convertido em energia cinética de um elétron num processo chamado autoionização.

3.3.1 Fotoionização, Fotoexcitação e Autoionização dos Níveis de Valência

Por *fotoionização* entendemos que a energia do fóton $h\nu$, absorvida pelo átomo ou molécula, é maior que a energia de ligação desses elétrons no sistema. O excesso de energia converte-se em energia cinética para o elétron ejetado, deixando o átomo A num estado de ionização simples:



A energia de interação com os níveis de valência é tipicamente a energia do Ultravioleta de Vácuo (UVV/VUV), até aproximadamente 25eV.

Por sua vez, a *Fotoexcitação* ocorre quando um fóton de energia $h\nu$ não tem energia suficiente para ionizar o átomo ou molécula, assim, o elétron promovido ao nível mais externo, faz com que o átomo ou molécula fique num estado excitado neutro.



O símbolo (*) informa que a molécula está num estado excitado. Após o processo de fotoexcitação, a molécula pode relaxar emitindo um fóton de energia igual a transição realizada, ou ainda, convertendo seu excesso energético na energia cinética de um elétron ejetado. Damos o nome deste último processo de *autoionização de valência*, tal que:



O subscrito (“A”), no elétron, indica que ele é fruto de relaxação atômica ou molecular, e não o fruto de uma ionização simples.

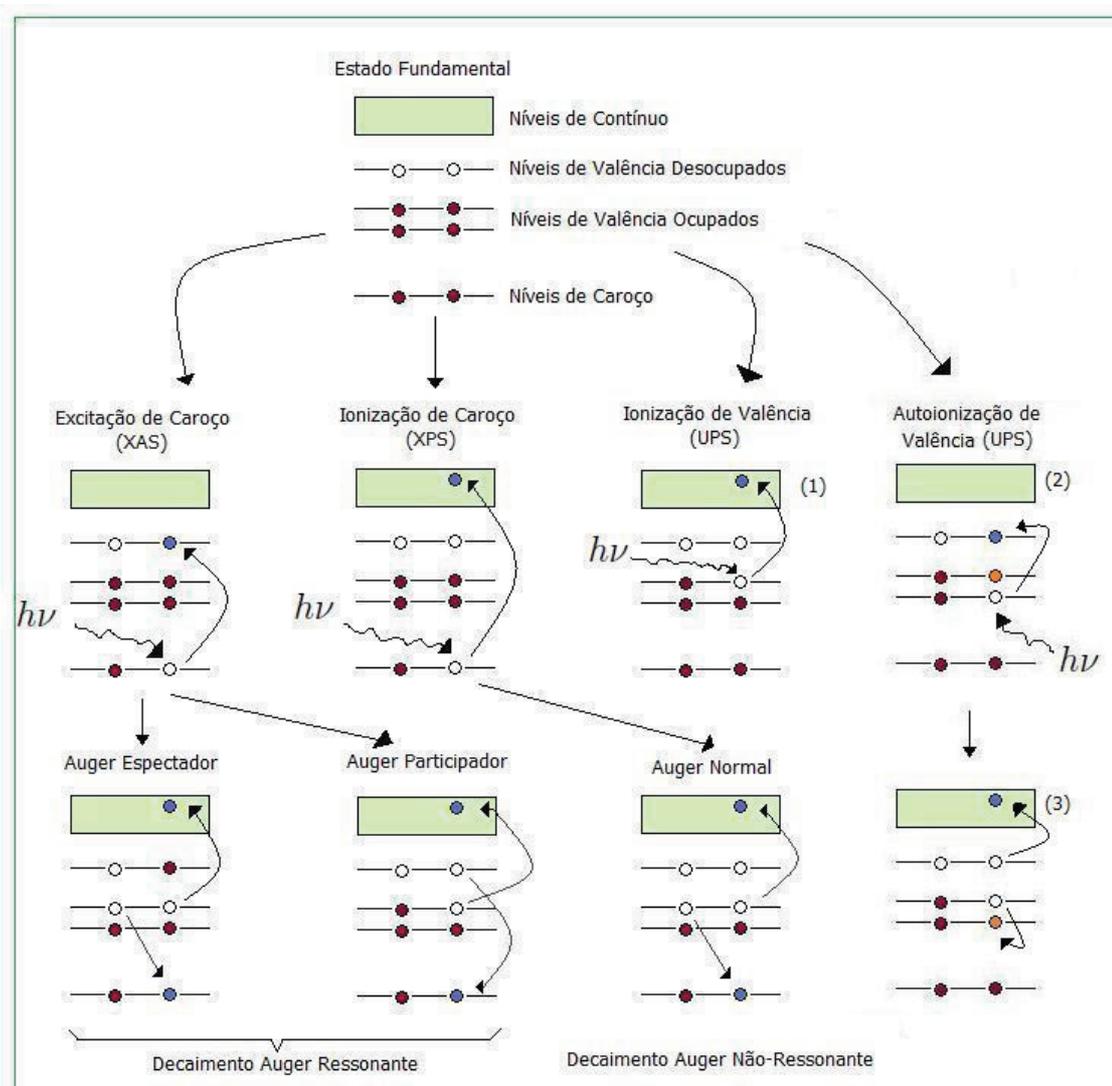


Figura 3.2: Principais processos de relaxação eletrônica: Decaimento Auger ou Autoionização, Excitação e Ionização para níveis de caroço e valência. Detalhes dos processos de níveis de caroço podem ser encontrados em [38, 39, 40]. (1) Ionização simples da camada de valência, (2) Fotoexcitação da valência, (3) Relaxação por autoionização.

3.3.2 Dissociação e Pré-Dissociação

Da aproximação de Born-Oppenheimer, vimos que os níveis vibracionais

de uma molécula podem ser obtidos ao se resolver a parte nuclear da equação de Schrödinger. As transições entre estes níveis vibracionais podem ser explicadas via **Princípio de Franck-Condon**. Este princípio, em sua versão clássica, estabelece que *a transição eletrônica⁵ numa molécula, ocorre tão rapidamente, em comparação ao movimento vibracional, que os núcleos permanecem na sua mesma posição relativa após a transição* [50]. Isso significa que a transição pode ser desenhada como uma linha vertical no diagrama de curvas de potencial. Entretanto, após a transição eletrônica, os núcleos adquirem uma nova conformação, podendo atingir estados dissociativos que levam a molécula a fragmentar-se.

Para saber a probabilidade de uma dada transição vibracional, devemos lembrar que as funções de onda moleculares contêm as contribuições da parte eletrônica e vibracional. Deste modo, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos separá-las e escrever a transição de dipolo $\mu_{i \rightarrow f}$ na forma:

$$\mu_{i \rightarrow f} = -e \sum_i \langle \epsilon_f | \mathbf{r}_i | \epsilon_i \rangle \langle \nu_f | \nu_i \rangle, \quad (3.15)$$

onde os estados vibracionais $|\nu_i\rangle$ e $|\nu_f\rangle$ não possuem necessariamente superposição nula, mas os estados eletrônicos $|\epsilon_i\rangle$ e $|\epsilon_f\rangle$ sim. Como a intensidade de transição é proporcional ao quadrado da magnitude da transição de momento de dipolo, a intensidade de absorção é proporcional ao módulo ao quadrado do fator $\langle \nu_f | \nu_i \rangle$, que é conhecido como *fator de Franck-Condon* $S(\nu_i, \nu_f)$:

$$S(\nu_i, \nu_f) = |\langle \nu_f | \nu_i \rangle|^2. \quad (3.16)$$

Deste resultado, é possível entender a formulação quântica do princípio. A maior intensidade de absorção ocorre quando o fator de Franck-Condon é máximo, ou seja, a superposição de estados vibracionais é máxima (figura 3.3). Em alguns espectros a estrutura vibracional discreta desaparece para energias menores que o *limite de dissociação*, mas reaparece novamente para energias mais altas. Podemos entender

⁵O tempo de permanência dos elétrons nos estados excitados é da ordem de 10^{-15} s, bem menor que o tempo de relaxação dos núcleos atômicos, 10^{-13} s [40].

este processo como resultado da *conversão interna* de um estado excitado A^* em um estado dissociativo B . Essa conversão ocorre mais facilmente na intersecção de duas superfícies de potencial molecular, já que neste ponto, as geometrias dos dois estados nucleares são as mesmas. Quando os fótons incidentes têm energia suficiente para excitar a molécula para um nível vibracional mais alto que aquele da intersecção, a estrutura discreta volta a reaparecer no espectro, figura 3.4.

Nesta dissertação, o monitoramento da fragmentação molecular em função da energia de excitação foi obtida por meio de espectros de produção parcial de íons (PIY). Canais de dissociação são apresentados para os íons positivos da DL-Valina,

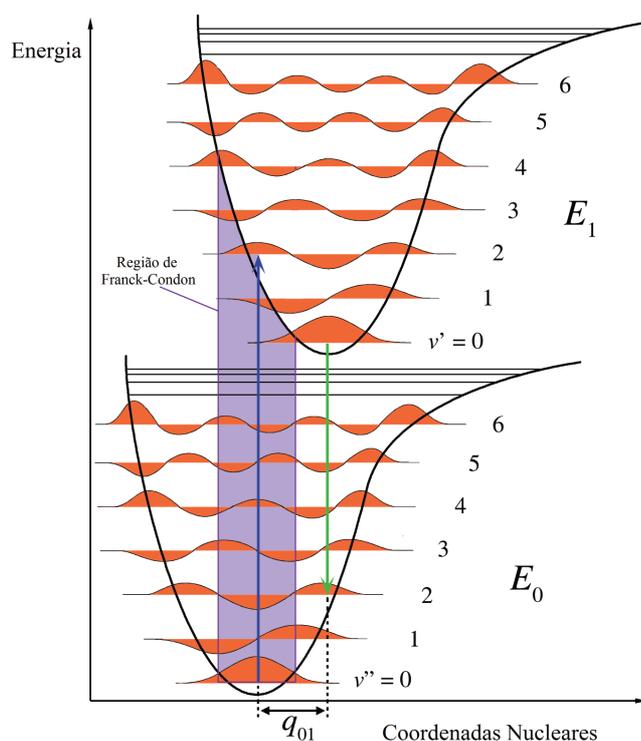


Figura 3.3: Representação esquemática do Princípio de Franck-Condon, a transição vibracional da molécula é para o nível que mais se “aproxima” da função de onda do estado fundamental do menor estado eletrônico. Em azul, transição verticalmente acima (absorção); em verde, transição vertical abaixo (fluorescência).

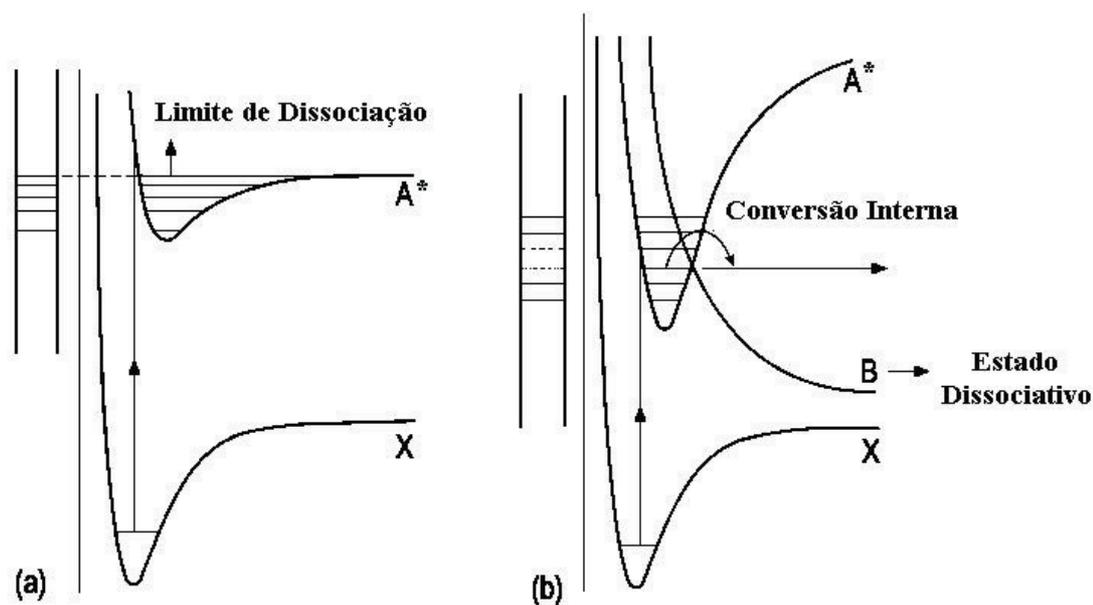


Figura 3.4: (a) Limite de Dissociação - quando a molécula faz uma transição acima dos níveis vibracionais mais altos. O espectro discreto aparece contínuo além da zona chamada limite de dissociação. (b) Pré-dissociação - Quando duas curvas de potencial se cruzam, sendo uma de um estado dissociativo B. Por conversão interna a molécula passa ao estado B e conseqüentemente se fragmenta. O espectro perde a característica discreta antes do limite de dissociação; quando os fótons incidentes têm energia suficiente para excitar a molécula para um nível vibracional mais alto que aquele da intersecção, a estrutura discreta volta a reaparecer no espectro.

assim como, os potenciais de surgimento⁶ (PS) para alguns de seus fragmentos.

⁶Energia na qual é possível observar a produção de um fragmento específico.

Capítulo 4

Técnicas espectroscópicas e Descrição

Experimental

Este capítulo é dedicado a descrição das técnicas utilizadas na coleta dos dados apresentados nesta dissertação, bem como, o aparato experimental utilizado em nossas medidas. Descrevemos as técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons (PES), Espectroscopia de Massas por Tempo de Voo (*Time of Flight*-TOF) e Espectroscopia de massas usando um quadrupolo. Na primeira, em princípio, é possível adquirir conhecimento sobre a probabilidade para diferentes processos de ionização, como ionização de diferentes orbitais, tempos de vida, estados eletrônicos etc. Na segunda, por meio da técnica de coincidência, especificamente coincidências elétron-íon (*Photoelectron Photoion Coincidence*-PEPICO), podemos determinar a dinâmica e os canais de dissociação para diferentes moléculas. A terceira foi usada nos estudos de degradação termicamente induzida comparando-se os diversos espectros de massa para diferentes temperaturas.

4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons

A Espectroscopia de Fotoelétrons, ou também chamada Espectroscopia de

Fotoemissão (*Photoemission Spectroscopy*) - **PES**, utiliza a fotoionização e a análise da distribuição da energia cinética dos fotoelétrons emitidos para estudar a energia de ligação dos elétrons de uma amostra, seja ela sólida, líquida ou gasosa. O termo **PES** é bastante amplo e envolve técnicas como o **XPS** e o **UPS**.

Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X moles - XPS - (≈ 120 - 2000eV) : Iniciada por Kai Siegbahn em 1957, esta técnica foi desenvolvida a fim de estudar os níveis dos elétrons de caroço, primeiramente em sólidos. Siegbahn se referiu a esta técnica como *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA), ou ainda, espectroscopia de elétrons para análises químicas, já que os níveis de caroço tem pequenos deslocamentos dependendo da vizinhança química do átomo que é ionizado, permitindo que a estrutura química possa ser determinada. Siegbahn recebeu o Prêmio Nobel em 1981 por seu trabalho [19, 20].

Espectroscopia de Fotoelétrons por Ultravioleta - UPS - (≈ 10 - 120 eV): Esta técnica é utilizada a fim de estudar os níveis de valência e ligações químicas, especialmente as ligações dos orbitais moleculares. O método foi originalmente desenvolvido em 1962 para moléculas na fase gasosa por David W. Turner , entre outros pesquisadores mais modernos como David C. Frost, J. H. D. Eland e K. Kimura [21]. Mais tarde, em 1976, Richard Smalley, ganhador do Prêmio Nobel de Química em 1996 pela descoberta dos fulerenos, modificou a técnica e utilizou laser UV para excitar uma amostra, com o objetivo de medir a energia de ligação de clusters moleculares gasosos [28].

4.1.1 Princípios Físicos

A espectroscopia de fotoelétrons ou de fotoemissão é baseada no princípio fóton incidente - elétron ejetado. A energia de um fóton para todos os tipos de radiação eletromagnética é dada pela relação de Einstein:

$$E = h\nu, \tag{4.1}$$

onde h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}\text{Js}$) e ν é a frequência em (Hz) da ra-

dição. A espectroscopia de fotoelétrons usa fontes monocromáticas de radiação, isto é, fótons de energia fixa. O fóton de XPS é absorvido por um átomo ou molécula e conseqüentemente, há a emissão de um elétron de um nível de caroço. Em contrapartida, no UPS o fóton interage com os níveis de valência de uma molécula ou átomo, deixando estes sistemas ionizados pela remoção de um elétron. O princípio por trás destas duas modalidades de **PES** é o *efeito fotoelétrico*, explorado primeiramente por Hertz em 1887, porém explicado matematicamente apenas em 1905 por Albert Einstein através da expressão:

$$E_c = h\nu - W, \quad (4.2)$$

onde E_c é a energia cinética do fotoelétron ejetado e W é a função trabalho. A formulação inicial se preocupou com materiais sólidos. Se aplicarmos esta abordagem para átomos ou moléculas, podemos introduzir a energia da ligação diretamente na fórmula que toma a forma:

$$h\nu = E_B + E_c. \quad (4.3)$$

A relação (4.3) assume que toda a energia do fóton $h\nu$ é absorvida pelo sistema alvo no processo de fotoionização. Desta relação, os fotoelétrons só podem ser produzidos caso $h\nu \geq E_B$.

4.1.2 Fotoionização de um único átomo ou molécula

O processo pode ser descrito simplesmente como uma colisão entre o fóton γ e, por exemplo, uma molécula M onde o fóton é absorvido completamente. Se a energia do fóton é suficientemente alta, um elétron (ou mais) pode ser emitido. Depois da colisão, se um elétron tiver sido ejetado, o sistema consiste de um íon molecular e um elétron livre, o fotoelétron. O processo pode ser resumido como:



Como a energia deve se conservar neste processo, podemos reformular facil-

mente (4.4) em termos de uma equação como se segue:

$$h\nu + E_{tot}^M = E_{tot}^{M+} + E_c, \quad (4.5)$$

onde E_{tot}^M é a energia total da molécula, E_{tot}^{M+} a energia total do cátion molecular. Rearranjando a equação (4.5) temos ainda,

$$h\nu = (E_{tot}^{M+} - E_{tot}^M) + E_c. \quad (4.6)$$

Deste modo, podemos identificar o termo entre parênteses na equação (4.6) como sendo a energia de ligação E_B , ou seja, a diferença de energia entre o cátion e a molécula neutra:

$$E_B = (E_{tot}^{M+} - E_{tot}^M). \quad (4.7)$$

Como as energias totais são negativas, a energia de ligação torna-se uma quantidade positiva.

4.1.3 Gravação do espectro de fotoelétrons

As energias cinéticas dos vários elétrons i ejetados da amostra são iguais a:

$$E_c(i) = h\nu - E_B(i), \quad (4.8)$$

isto é, elas formam uma representação direta das energias de ligação dos elétrons da amostra. A fim de adquirir conhecimento sobre a probabilidade para diferentes processos de ionização, como ionização de diferentes orbitais, tempos de vida, estados eletrônicos etc, devemos ser capazes de diferenciar entre os elétrons de *background* e aqueles que nós desejamos estudar, deste modo, um grande número de processos de fotoionização devem ser estudados. Isto pode ser alcançado irradiando-se a amostra com uma intensa luz monocromática. Fotoelétrons são ejetados e um modo de medir a energia cinética deles é deixá-los passar por um campo esfericamente simétrico, criado por dois eletrodos hemisféricos como mostrado na figura 4.1. Neste campo, os elétrons com diferentes energias seguirão caminhos com diferentes raios, isto é, os elétrons serão dispersados e o espectro de energia poderá ser gravado.

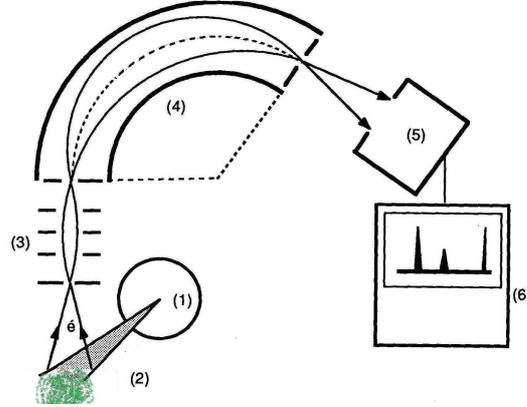


Figura 4.1: Esquema de um Analisador de Elétron típico. (1)Fonte de feixe ionizante. (2)Amostra Gasosa. (3)Lentes focalizadoras. (4)Eletrodos hemisféricos. (5)Conjunto MCP+CCD. (6)Gravação do espectro de fotoelétrons. *Adaptado da referência [30]*

O campo elétrico entre dois hemisférios concêntricos com raios r_1 e r_2 é dado por

$$E_r(r) = -\frac{(V_2 - V_1) r_1 r_2}{(r_2 - r_1) r^2}. \quad (4.9)$$

Um elétron com energia cinética T_0 em eV, que entra neste campo, tangencialmente a esfera de mesmo centro e raio r_0 , figura 4.2, se moverá entre as cascas esféricas tal que, $E_r(r_0) = 2T_0/r_0$. Este campo fornece a voltagem dos dois hemisférios, relativas ao potencial central de raio r_0 como:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{T_0(r_2 - r_1)}{r_1} \\ V_2 &= -\frac{T_0(r_2 - r_1)}{r_2}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Todos os elétrons com energia T_0 atingirão à esfera de raio r_0 no mesmo ponto diametralmente oposto, isto é, serão refocalizados naquele ponto. Elétrons com energias diferentes, no intervalo $T_0 + \Delta T$, e com as mesmas condições de entrada, se moverão em trajetórias elípticas que também intersectarão um outro ponto diametralmente

oposto r , tal que:

$$r = r_0 \left(1 + \frac{2\Delta T}{T_0} + 4r_0 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 + \dots \right). \quad (4.11)$$

A energia de dispersão D é da ordem de $D = dr/dT = 2r_0/T_0$. A energia cinética T_0 é chamada *energia de passagem* (E_p), e pode ser escolhida ajustando-se o conjunto de lentes focalizadoras, permitindo frear ou acelerar os elétrons no processo de focalização. Ganha-se em eficiência ou resolução dependendo da E_p escolhida. Uma ampla discussão técnica sobre resolução, papel das lentes focalizadoras, desvio angular dos elétrons pode ser encontrada em W. Wannberg [24].

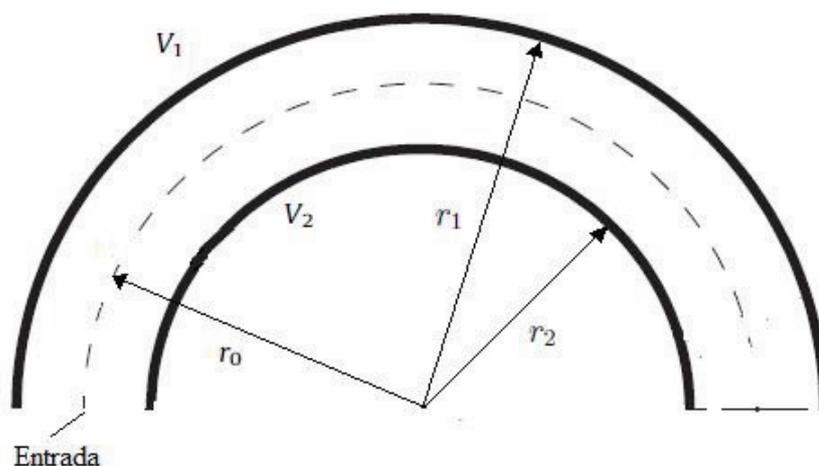


Figura 4.2: Trajetória de um elétron com energia de passagem E_p .

A energia cinética dos elétrons também é mudada devido a interação com os potenciais no espectrômetro. A expressão final pode ser reescrita como

$$E_c = kV + \phi. \quad (4.12)$$

As constantes k e ϕ são determinadas no processo de calibração a partir de um espectro conhecido.

Nos instrumentos modernos empregamos detectores com multicanais para que o espectro seja gravado rapidamente. Ele é baseado no uso de dois MCP

(*multi channel plates*) montados em um arranjo chamado chevron. Os micro-canais têm um diâmetro $D \approx 10\text{-}50 \mu\text{ m}$ e o comprimento do canal é tipicamente de $\approx 50D$. As superfícies dos canais são cobertas com uma camada de material semicondutor que fornece uma alta emissão de elétrons secundários. Assim, eles trabalham como eletromultiplicadoras que produzem um pulso de elétrons detectável para cada elétron que atinge o detector. No arranjo da figura 4.1, o pulso do elétron é convertido em um ponto de luz em um anteparo fosforescente. Podemos vê-lo a olho nu ou com o auxílio de uma câmera CCD, que é o que usamos.

Neste experimento utilizamos o analisador de elétrons VG Scienta R4000, tal analisador, trabalha com pressão alta na câmara de medidas e permite, inclusive, análise de amostras líquidas que é uma nova linha de pesquisa do nosso grupo na Universidade de Brasília. Como fonte ionizante, utilizamos uma lâmpada de He I que emite radiação $h\nu=21.217\text{eV}$, a energia de passagem foi escolhida para 50eV . O analisador foi calibrado com Xenônio de modo a garantir a precisão das energias dos elétrons ejetados. A pressão de fundo da câmara atingiu 10^{-9}mbar . As amostras gasosas de DL-Valina foram inseridas com o auxílio do forno desenvolvido pelo grupo, que é apresentado abaixo.

4.1.4 Dispositivo de inserção da amostra gasosa

O dispositivo de inserção das amostras gasosas é um forno altamente eficiente para volatilizar amostras sólidas de aminoácidos, usadas em diversos experimentos pelo grupo. Ele tem a vantagem de ser acoplável às duas câmaras experimentais utilizadas para a elaboração deste trabalho. Trata-se de um tubo em aço inoxidável, enrolado por um filamento resistivo que se aquece quando atravessado por corrente elétrica. A amostra a ser sublimada é inserida dentro deste forno. O filamento resistivo é recoberto por tubos cerâmicos para evitar o contato elétrico entre o forno e o filamento. Para completar o dispositivo, uma agulha recoberta com cobre, que insere as amostras gasosas na câmara experimental, é acoplada ao forno.

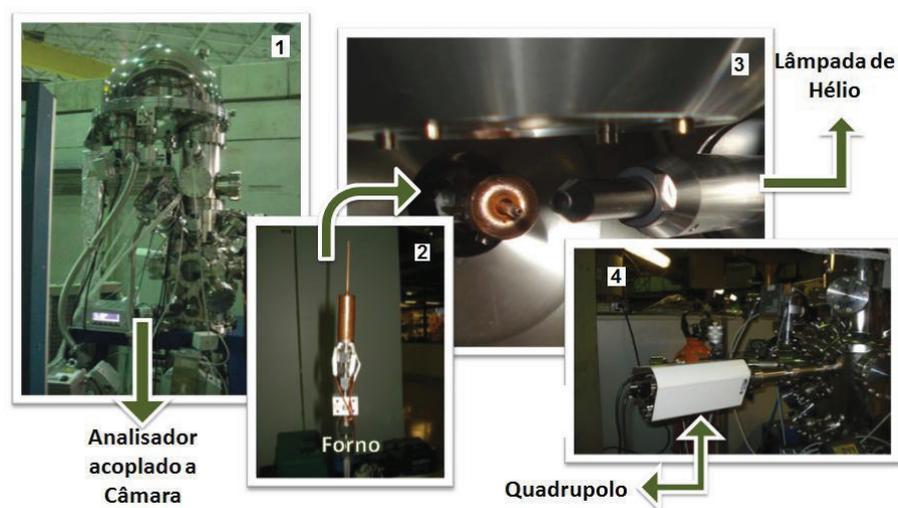


Figura 4.3: Visão geral da montagem do experimento de PES e de fotodegradação. Em (3) é possível ver a entrada do analisador próximo a disposição do forno e lâmpada de He, em (4) vemos o quadrupolo acoplado a mesma câmara.

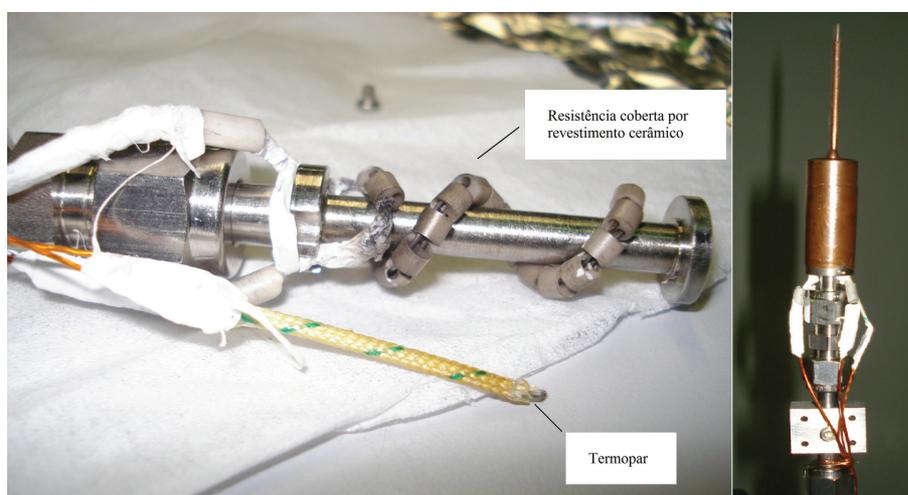


Figura 4.4: A esquerda: Detalhe do forno utilizado nas medidas deste trabalho. A direita: Agulha acoplada ao forno.

O cobre impede que a amostra se solidifique ao entrar em contato com as paredes da agulha, pois, como o aço é mau condutor, a agulha, sem o revestimento de cobre, ficaria numa temperatura inferior àquela do forno. A temperatura do forno é aferida

com um termopar.

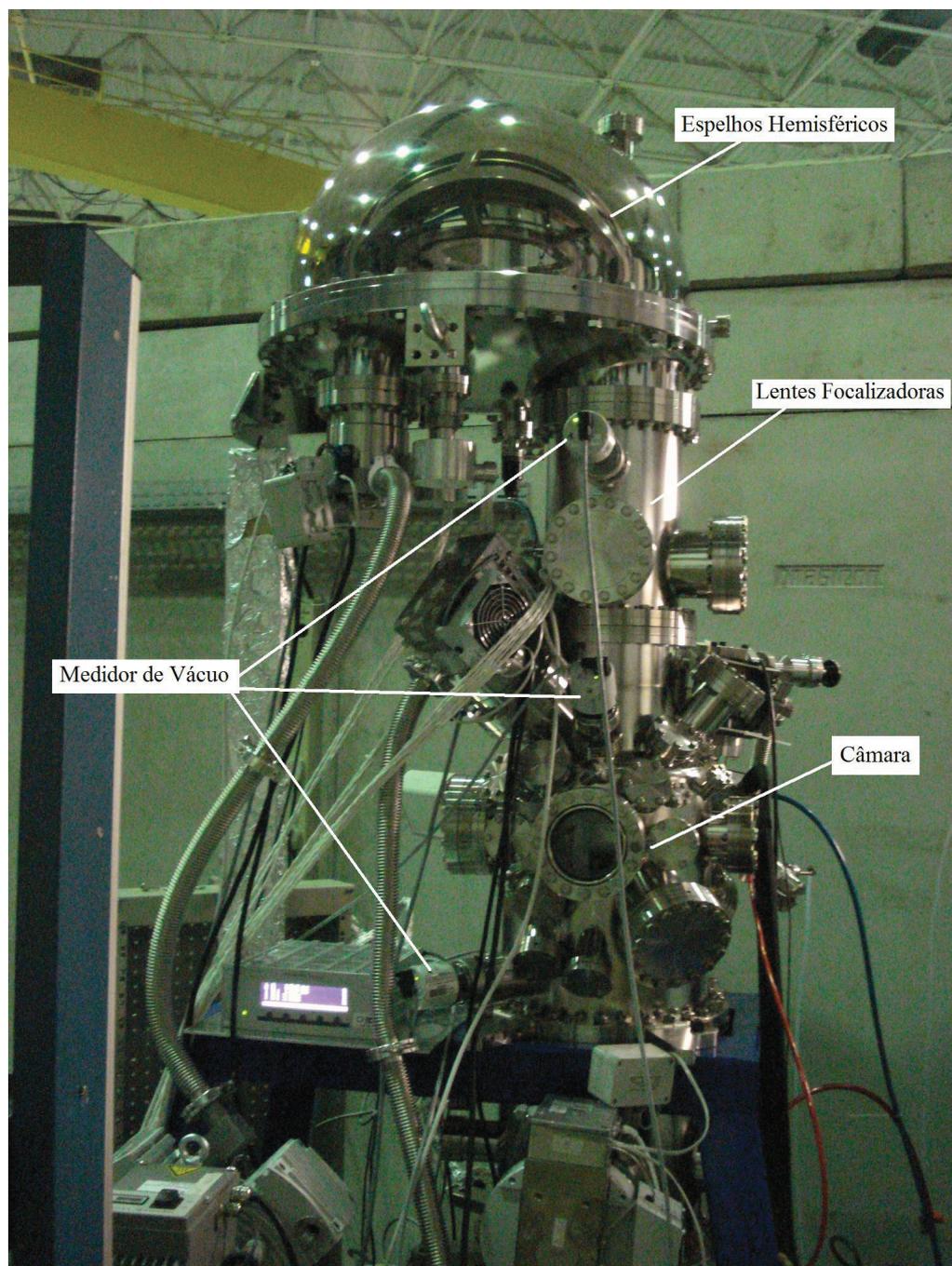
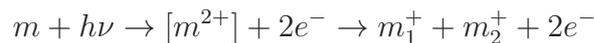


Figura 4.5: Analisador de elétrons VG Scienta R4000 acoplado a câmara experimental.

4.2 Espectroscopia de Massas por Tempo de Vôo acoplada a Técnica de Multicoindências

De modo geral, o termo Espectroscopia de Massas por Tempo de Vôo acoplado a técnica de multicoindências pretende mostrar como estas duas técnicas interagem no processo de coleta de dados. Enquanto na primeira é possível registrar um espectro de massas típico de uma dada amostra, discriminando os fragmentos produzidos por um processo de dissociação molecular, na outra, é possível descrever, inclusive, se estes fragmentos são frutos de um único processo de ionização, como por exemplo, em um processo de dupla ionização, que pode ser descrito simbolicamente por:



onde o fóton de energia $h\nu$ tem energia suficiente para ionizar duplamente o átomo ou molécula em questão. Com a técnica de espectroscopia de massas convencional, só conseguiríamos descrever os produtos da dissociação, sem entretanto, correlacionar estes eventos.

Um enorme conjunto de técnicas de coincidências já foi desenvolvido para o estudo da formação de íons multiplamente carregados, sendo que as siglas utilizadas correspondem às iniciais dos nomes das técnicas em inglês. A técnica de *Photoelectron-Photoion-Coincidence-PEPICO* refere-se a detecção dos elétrons em coincidência com a massa dos íons analisada. Ela foi a técnica utilizada no trabalho desta dissertação, por ser eficiente no estudo de ionizações simples. Outras técnicas também foram desenvolvidas para os estudos de fenômenos com duplas e triplas ionizações, porém não fazem parte do escopo deste trabalho, tais como: *Photoelectron-PhotoIon-PhotoIon-Coincidence-PEPIPICO/PE2PICO* [25] Correlaciona coincidências entre um elétron e dois íons, *PIPICO - Photoion-Photoion-Coincidence* [26]- correlaciona coincidências entre fotoíons, etc. Para mais detalhes sobre técnicas de coincidências ler J.H.D. Eland [42].

Nosso ponto de partida para uso da técnica PEPICO, é o espectro de tempo de voo - *Time of Flight* - (TOF). O mais simples analisador de massa por tempo de voo, consiste de uma região de extração, uma região de aceleração, o tubo de voo e um detector. Na região de extração, o campo elétrico é usualmente definido por uma voltagem que extrai os íons e elétrons após a ionização. Os íons são conduzidos a uma região em que são acelerados por um potencial. Por fim, são inseridos no tubo de voo, que tem campo elétrico $E = 0$, atingindo, ao final do seu percurso, o coletor de íons. De maneira oposta, os elétrons são dirigidos pelo campo de extração ao coletor de elétrons.

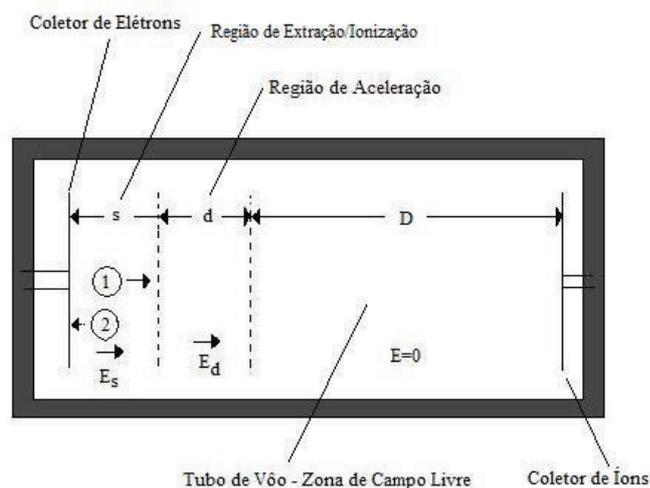


Figura 4.6: Geometria básica de um espectrômetro de massa do tipo TOF Wiley-McLaren. Distâncias das regiões de extração, aceleração e tubo de voo iguais a s , d e D respectivamente. 1 e 2 representam íon e elétron respectivamente [22].

4.2.1 A equação de Tempo de Voo e o Processo de detecção

Íons podem ser formados na fase gasosa (por exemplo, por impacto de elétrons ou fótons), geralmente no centro da fonte de extração, ou ainda obtidos de um substrato sólido (por laser, desorção à plasma). Independentemente do método

de ionização, a carga q de um íon de massa m_i é igual a um número inteiro z de cargas elétricas e . A energia adquirida por este íon E_{el} , quando acelerado por uma voltagem U é dada por

$$E_{el} = qU = ezU. \quad (4.13)$$

Além disso, a energia potencial armazenada por íon num campo elétrico é convertida em energia cinética E_c , isto é, num movimento translacional

$$E_{el} = qU = \frac{1}{2}m_iv^2 = E_c. \quad (4.14)$$

Assumindo que o íon estava inicialmente em repouso, o que é razoável em primeira aproximação, a equação 4.14 pode ser rearranjada de modo a obter-se:

$$v = \sqrt{\frac{2ezU}{m_i}}, \quad (4.15)$$

isto é, v é inversamente proporcional a raiz quadrada da massa.

A partir da equação 4.15 podemos calcular o tempo de vôo t_v de um íon ao passar por uma região de campo livre e distância s ,

$$t_v = \frac{s}{v} = \frac{s}{\sqrt{\frac{2ezU}{m_i}}} = \frac{s}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m_i}{q}}. \quad (4.16)$$

Esta equação mostra explicitamente a relação unívoca do tempo de vôo t_v com a razão $\frac{m_i}{q}$, bem como, mostra o tempo que o íon leva para atravessar o tubo de vôo de distância s .

A descrição acima foi feita de forma mais simplificada, a título de melhor compreensão do leitor. A geometria básica de um espectrômetro do tipo TOF está disposta na figura (4.6).

Para um espectrômetro obedecendo as condições de Wiley-McLaren [22], qualquer íon com energia inicial U_0 , movendo-se pelas duas regiões de aceleração, aumentará sua energia para um valor U , que independe de sua massa m , porém depende de U_0 , s e q . A distância s representa o comprimento da região de extração, por sua vez, d é o comprimento total da segunda região de aceleração dos íons. Deste

modo,

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d. \quad (4.17)$$

Movendo-se sob estas condições, pode-se demonstrar que o tempo de vôo total, para o caso em que a energia inicial do íon $U_0 = 0$ e o caminho percorrido pelo íon na região de extração tenha um valor definido igual a $s_0 = \frac{s}{2}$, na segunda região de aceleração o caminho percorrido seja d e no tubo de vôo seja D , teremos:

$$T(0, s_0) = 1.02 \left(\frac{m}{2U_t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2k_0^{\frac{1}{2}}s_0 + \frac{2k_0^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}} + 1}d + D \right) \quad (4.18)$$

onde, $k_0 = (s_0E_s + dE_d)/s_0E_s$. Com T dado em μs , distâncias em cm , m e q em unidades atômicas, potenciais e campos elétricos em V e V/cm.

Na condição de focalização espacial, ou seja, aquela em que íons gerados ao redor de s_0 cheguem ao detector no mesmo instante¹, derivamos a equação 4.18 e obtemos o valor onde esta derivada se anula, desta forma, somos conduzidos à relação:

$$D = 2s_0k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{\frac{1}{2}}s_0}d \right) \quad (4.19)$$

Determinando k_0 da equação acima, a relação entre os potenciais na região de extração V_s e na segunda região de aceleração dos íons V_d torna-se:

$$V_s = \frac{2}{k_0 - 1}V_d. \quad (4.20)$$

Em nosso TOF, os potenciais na região de extração e na segunda região de aceleração dos íons são iguais a $V_s = (-V_2 + V_1)$ e $V_d = (-V_{TDV} + V_2)$, figura 4.7, permitindo que a equação 4.20 possa ser reescrita como:

$$V_{TDV} = \frac{1}{2} [k_0 (V_2 - V_1) + (V_2 + V_1)]. \quad (4.21)$$

Em nosso caso, $V_2 - V_1 = 2V_2$, o que nos leva a relação:

$$k_0 = \frac{V_{TDV}}{V_2} \quad (4.22)$$

¹As voltagens na região de extração e aceleração podem ser ajustadas de forma que os íons cheguem ao detector ao mesmo tempo a um plano paralelo aos eletrodos [41].

A equação auxiliar que descreve o tempo de vôo $T_{m/q}$ em função das razões m/q é tal que:

$$T_{m/q} = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} + \beta. \quad (4.23)$$

A constante α está ligada aos valores das distâncias, massas, cargas, potenciais e campos elétricos aplicados e β ao retardo temporal utilizado pela eletrônica envolvida na detecção. Para calibração de um espectrômetro tomam-se as razões m/q e tempos de vôo $T_{m/q}$ de um espectro conhecido, ajustando-se assim os valores das constantes α e β [40].

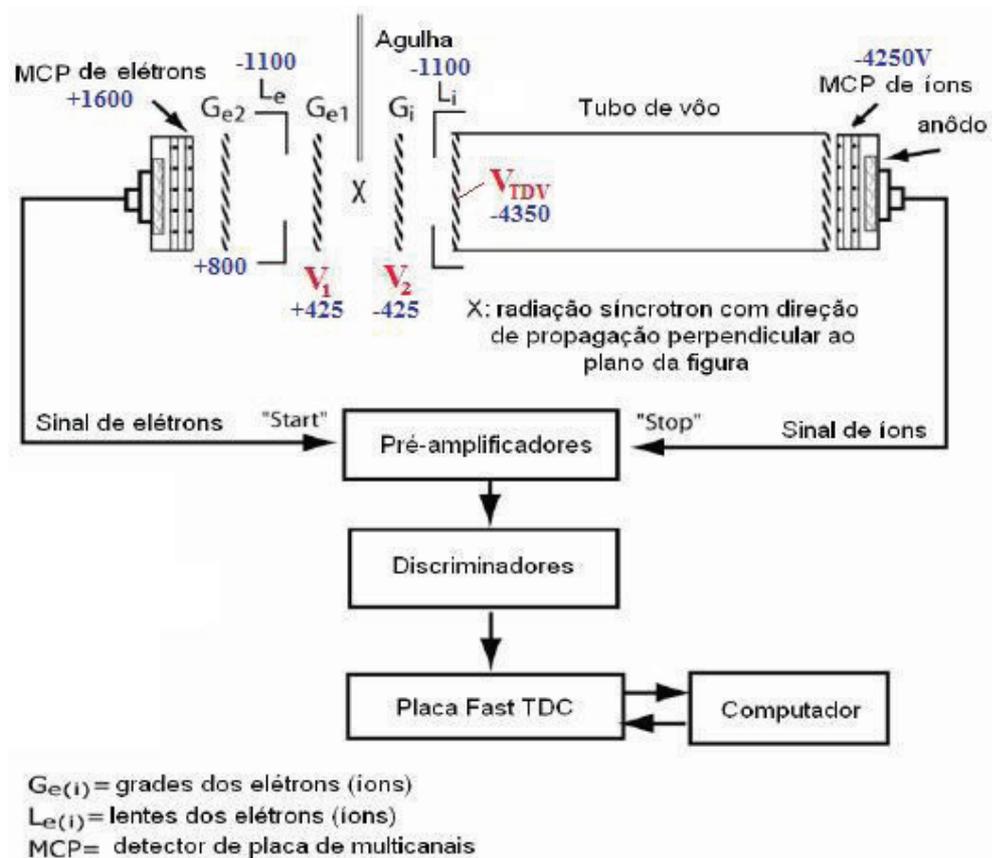


Figura 4.7: Esquema do espectrômetro de massa por tempo de vôo montado para medidas em coincidência entre elétrons e íons [39]. As tensões aplicadas no *modo eficiência* estão indicadas (Tabela 4.1).

Nosso espectrômetro do tipo TOF, figura 4.7, possui melhorias em relação ao proposto por Wiley-McLaren [22], devido ao seu conjunto de lentes de focalização para íons e elétrons. Uma agulha se acopla ao forno (dispositivo que sublima a amostra), produzindo um jato efusivo de gás para dentro da região de extração. A agulha é montada perpendicularmente ao espectrômetro e à fonte de luz síncrotron. As moléculas que provêm do jato gasoso são ionizadas pela luz síncrotron, produzindo fotoelétrons, elétrons Auger e íons que podem, em princípio, fragmentar-se.

Elétrons são atraídos pela grade G_{e1} e focalizados pela lente L_e , enquanto uma segunda grade G_{e2} os acelera até que atinjam o detector MCP de elétrons. Por sua vez, os fragmentos positivos são atraídos pela grade G_i , focalizados pela lente L_i e conduzidos ao tubo de vôo, onde, ao final de seu percurso, atingem o detector MCP de íons (figura 4.7). Na parte traseira das grades, na região de extração, as lentes são montadas a fim de melhorar a eficiência de detecção dos elétrons e dos íons [38]. Dois conjuntos de voltagens podem ser utilizadas neste espectrômetro, sendo denominadas *modo de eficiência* e *modo de resolução* (Ver tabela 4.1). Para o modo de eficiência altos potenciais são utilizados, evitando-se discriminação de fragmentos até uma certa energia cinética. No modo resolução, um potencial menor na região de extração, fornece uma melhor resolução em energia para observar a energia cinética liberada na quebra das moléculas - *Kinetic Energy Release* (KER), que pode ser avaliada pela largura do pico. Estas voltagens aplicadas são escolhidas a fim de que os íons obedeçam as condições de focalização espacial de Wiley-McLaren [22], isto é, íons com mesma massa, carga e momento imediatamente após ionização/fragmentação, mas em diferentes distâncias da grade de íons na região de extração, terão o mesmo tempo de vôo [32]. Essas voltagens foram otimizadas por meio de um programa que simula as trajetórias dos íons e dos elétrons, denominado SimIon7[®] [32].

Quando um elétron atinge o MCP de elétrons, uma janela de tempo é aberta. Quando um íon correspondente a este elétron atinge o MCP de íons, a janela de tempo é fechada. Tal evento, permite o registro do tempo de vôo do fragmento

Tabela 4.1: Potenciais Padrão do espectrômetro de massas por tempo de voo. Adotamos o modo eficiência em nossos experimentos.

Eletrodo	Potenciais (V)	
	Modo Eficiência	Modo Resolução
Detector de Íons (MCP)	-4250	-4250
Tubo de Voo	-4350	-1802
Lente de Íons	-1100	-450
Grade de Íons	-425	-178
Grade 1 de Elétrons	+425	+178
Lente de Elétrons	-1100	-450
Grade 2 de Elétrons	+800	+800
Detector de Elétrons (MCP)	+1600	+1600

detectado e conseqüente separação dos fragmentos em função de suas razões m/q . Após pré-amplificar e discriminar, uma placa Fast TDC identifica e correlaciona os diferentes sinais detectados. No computador o sistema de aquisição de dados apresenta os espectros de tempo de voo dos fragmentos para cada valor de energia do fóton incidente [38]. Em nosso caso, a placa de aquisição aceita vários sinais de parada (*multi-stops*)[40]. Para gerenciar estes dados o grupo desenvolveu um programa de gerenciamento [32, 40] que só admite um novo sinal de *start* depois de transcorrido o tempo definido por uma janela de tempo para os sinais de *stop*. É possível que existam coincidências falsas, no entanto, como este processo não é correlacionado, ele ocorrerá de maneira aleatória, contribuindo para o sinal de *background* de nossos dados.

A técnica de muiticoincidência nos permite, além de registrar a intensidade relativa e a razão m/q dos fragmentos, mapear diferentes estados eletrônicos e correlacioná-los com os fragmentos produzidos e a KER liberada na quebra das moléculas, quando se varre a energia do fótons de excitação da molécula. Analisando o espectro, podemos obter a abundância do íon produzido, que depende da área do pico no espectro, e a energia adiabática liberada na dissociação (KER) que

é proporcional a largura a meia altura do pico[38].

Podemos registrar espectros de produção parcial de íons (*Partial Ion Yield-PIY*) ou de produção total de íons (*Total Ion Yield-TIY*). No primeiro, podemos medir a intensidade de produção de um certo íon de acordo com a energia de ionização, no segundo, leva-se em conta todos os íons que são produzidos numa energia específica. Este procedimento é realizado por meio do cálculo das áreas abaixo dos picos. No **Apêndice A** descrevemos uma nova forma de cálculo da área sob estes picos, diferente da forma já utilizada pelo grupo, a qual foi utilizada nos nossos resultados. No segundo, todos os íons são contados, nos permitindo ter acesso a dinâmica de produção total dos íons de uma determinada molécula. Usando esses dois tipos de espectro conjuntamente podemos determinar as contribuições individuais na produção de íons num processo de fotofragmentação.

4.2.2 Câmara Rotativa

Esta câmara foi utilizada em nossas medidas de espectros de tempo de voo e espectros de produção parcial de íons, figura 4.8. Ela possui a propriedade de poder girar com respeito ao plano de polarização do feixe de luz síncrotron. O Espectrômetro do tipo TOF estava montado nesta câmara, ele foi mantido no ângulo de 54.7° em relação ao plano de polarização do feixe de luz, neste ângulo, conhecido como ângulo mágico, evitam-se possíveis efeitos de discriminação angular devido a uma distribuição anisotrópica dos fotoelétrons [32, 33].

4.2.3 Espectroscopia de Massas por Quadrupolo

O analisador de massa de tipo quadrupolo é um outro tipo de analisador usado em espectroscopia de massas. Seu princípio de funcionamento é bem mais simples que aquele do TOF. Ele consiste de quatro barras circulares, dispostas paralelamente umas as outras. Tal qual o TOF, o quadrupolo separa os íons em função de suas razões de m/q , entretanto, ele separa as razões m/q por meio de campos

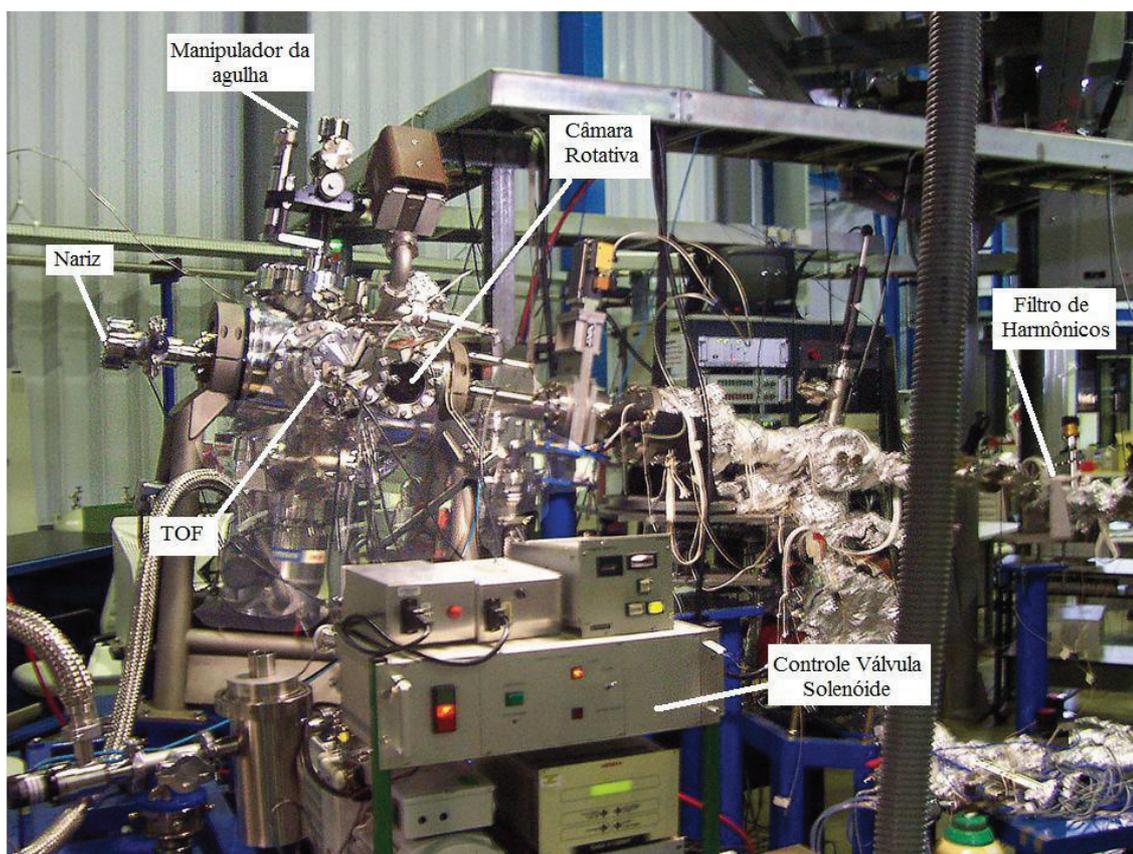


Figura 4.8: Detalhe Câmara Rotativa.

oscilantes que são aplicados nas barras.

Cada par de barras opostas é conectada a uma voltagem de rádio-freqüência. Quando os íons atravessam pelo quadrupolo, entre as barras, apenas os íons com uma certa razão m/q alcançarão o detector para uma certa voltagem. Os outros, terão trajetórias instáveis e colidirão com as barras. Desta forma, variando-se a voltagem é possível registrar o espectro de massas. A detecção da corrente iônica produzida pelos fragmentos é feita por meio de um *copo de Faraday*. Apesar de simples, este dispositivo é bastante robusto. Como as razões m/q são selecionadas via radio-freqüência, ele permite uma medida direta da corrente iônica produzida por um fragmento específico. O mais simples copo de Faraday consiste de um eletrodo coletor carregado negativamente, que é cercado por uma gaiola de Faraday. Este coletor é conectado a um amplificador de alta impedância via um resistor de grande

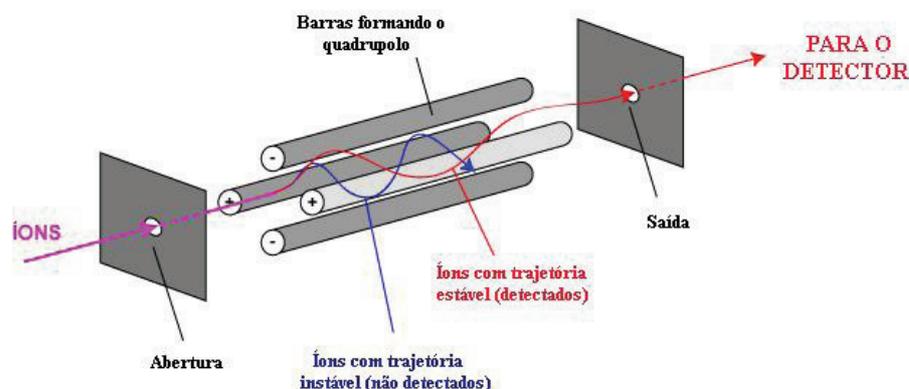


Figura 4.9: Esquema básico de um analisador de massa do tipo quadrupolo [34]

feedback. Um feixe iônico, ao alcançar o eletrodo, transfere sua carga para o coletor, provocando uma queda na voltagem por causa do resistor ($R=10^{11} \Omega$), finalmente, a corrente resultante é amplificada pelo amplificador de alta impedância.

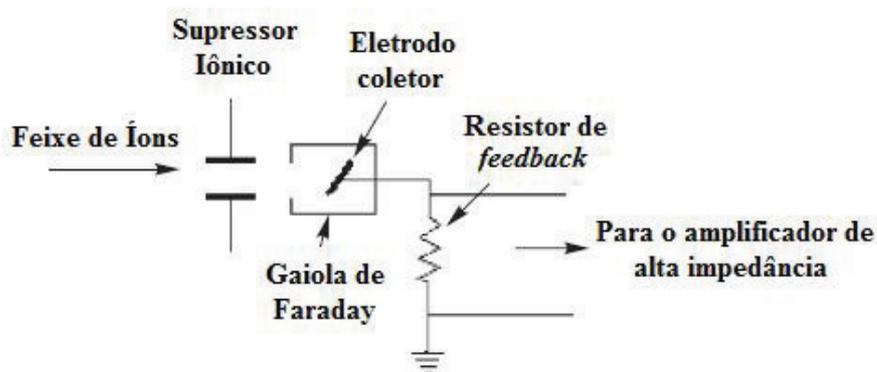


Figura 4.10: Detector do tipo copo de Faraday [43].

A fonte ionizante utilizada em nosso espectrômetro de massas, foi um feixe de elétrons produzido por um filamento aquecido que é acoplado ao próprio analisador de massa. Ele foi utilizado em nossas medidas de fotodegradação termicamente induzida, enquanto os espectros de massa da DL-Valina eram gravados em função da temperatura do forno. A câmara a qual este analisador foi acoplado é a mesma câmara utilizada para as medidas do espectro de fotoelétrons (figura 4.3).

4.3 Radiação Síncrotron

Em 1946 a radiação síncrotron foi observada pela primeira vez em um feixe de luz proveniente de um anel de armazenamento de um Laboratório da General Electric, porém, só foi publicada em 1947 [37]. Usualmente, é emitida por pósitrons ou elétrons confinados em aceleradores de partículas circulares ou anéis de armazenamento, viajando a velocidades relativísticas ($v/c \approx 1$). Este tipo de radiação eletromagnética é várias vezes mais intensa que aquela produzida pelos tubos de raios-X convencionais ou lâmpadas de ultravioleta. Várias propriedades fazem dela um instrumento importantíssimo para um grande número de aplicações científicas, tais como: física atômica, molecular e do estado sólido, química e biologia, bem como, para aplicações tecnológicas em microeletrônica, física de materiais, controle de qualidade, medicina e muitos outros campos. Dentre essas propriedades, podemos citar: *alto brilho*², *amplo espectro de emissão contínuo* (varrendo do infra-vermelho aos Raios-X), *alto grau de polarização* (luz linearmente polarizada no plano da órbita dos elétrons e elipticamente polarizada fora deste plano), *alta colimação* (podendo chegar a dezenas de μm), *estrutura temporal pulsada* e *alta estabilidade* em condições de ultra-alto-vácuo na câmara de emissão.

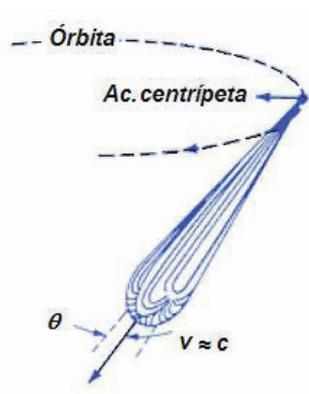


Figura 4.11: Padrão de emissão do elétron em órbita circular, com $v/c \approx 1$ [40].

²Brilho é a medida do número de fótons emitidos por segundo, por unidade do tamanho da fonte, por unidade de ângulo espacial, e pela largura de banda de 1/1000 da energia do fóton [39].

Para produzir este tipo de radiação num laboratório são necessários: um grande canhão de elétrons capaz de produzir um alta corrente por efeito termoiônico, um acelerador linear que acelerará estes elétrons por meio de radio-freqüência, um anel injetor que aumentará a energia dos elétrons até cerca de GeV e por fim um anel de armazenamento [40]. Neste anel, os elétrons emitirão a radiação síncrotron quando desviados por campos magnéticos intensos. Na prática, o anel de armazenamento não possui uma forma circular, mas a forma de um polígono com diversos dispositivos, como ímas de dipolos (*bending magnets*), que curvam a trajetória dos elétrons fazendo com que eles emitam a radiação síncrotron. A potência total P_{tot} irradiada por um elétron, quando desviado por um campo B de um magneto de dipolo, é dada por:

$$P_{tot} = \frac{2e^2c}{3R^2}, \quad (4.24)$$

onde e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz e R o raio de curvatura do magneto de dipolo. $\beta = v/c$, onde v é a velocidade do elétron, aproximadamente igual a 1. O intenso feixe de luz é emitido no formato de um cone bem estreito, figura 4.11, no eixo de propagação dos elétrons. Seu ângulo de abertura é de aproximadamente $2\gamma^{-1}$, onde:

$$\gamma = \frac{E}{m_0c^2}, \quad (4.25)$$

que é a razão entre a energia total e a energia da massa de repouso dos elétrons. Na prática, pacotes de elétrons viajam pelo anel de armazenamento, portanto, podemos escrever a potência total radiada como sendo

$$P_{tot} [kW] = 8.85 \cdot 10^{-2} \frac{E^4 [GeV]}{R [m]} \cdot I [mA], \quad (4.26)$$

sendo que esta não é a potência total emitida em uma energia/comprimento de onda, e sim, espalhada sobre o amplo espectro emitido.

Podemos dividir as fontes de radiação síncrotron em três tipos: as de primeira, segunda e terceira geração. As fontes de primeira geração foram utilizadas na década de 60 e início dos anos 70 em seu modo parasítico. Em meados de 1970 laboratórios foram construídos especialmente para experimentos com este

tipo de radiação. Laboratórios que tenham a maior parte da radiação síncrotron produzida por ímãs de dipolo são conhecidas como fontes de segunda geração, entre eles, está o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Por fim, laboratórios que tenham a sua radiação produzida por dispositivos de inserção como onduladores e wigglers, que produzem feixes de luz síncrotron altamente colimados e intensos, são conhecidos como fontes de terceira geração[39].

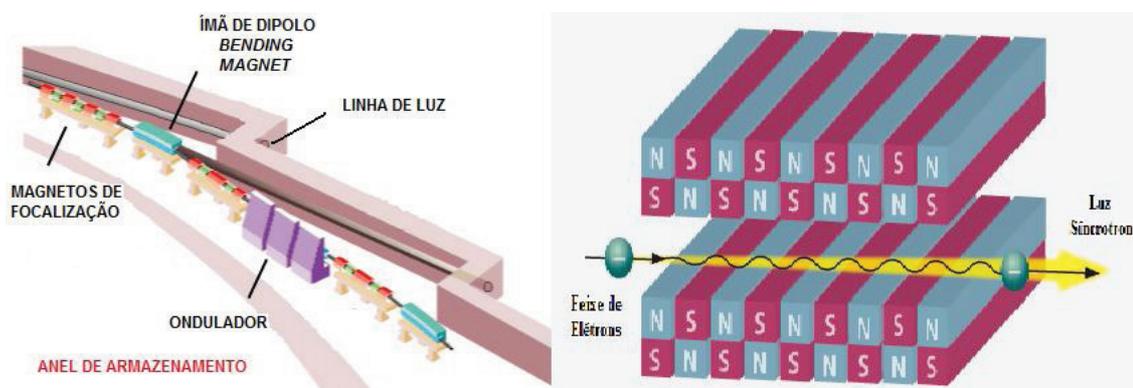


Figura 4.12: Detalhe de um trecho do anel de armazenamento com seus dispositivos de inserção (*esquerda*). Esquema do funcionamento de um Ondulador (*direita*) [45].

O espectro produzido por ímãs de dipolo em um anel de armazenamento é altamente amplo e intenso, quando comparado às fontes de luz convencionais. No entanto, em diversas circunstâncias estamos interessados em aumentar o número de fótons e estender a faixa do espectro para comprimentos de onda cada vez mais curtos. A energia crítica ϵ_c de um espectro produzido por uma fonte de luz síncrotron é definida como o valor que divide o espectro em duas porções de igual potência radiada. Usualmente, ϵ_c é aceito como um bom parâmetro para descrever uma fonte de luz, bem como, para comparar diferentes fontes. Também é aceito que a radiação conveniente para atividades experimentais em uma linha luz num síncrotron estende-se por 4 ou 5 vezes o valor de ϵ_c . A energia crítica de um espectro produzido por um ímã de dipolo é dada por:

$$\epsilon_c [keV] = 0.6651B [T] E^2 [GeV] \quad (4.27)$$

onde B é o campo magnético do ímã de dipolo e E é a energia do feixe de partículas. Desta expressão, podemos observar que se quisermos fótons mais duros é necessário que aumentemos a energia do feixe de elétrons ou o campo magnético, ou ambos. Apesar de notarmos a dependência quadrática de E , por razões práticas e econômicas, dispositivos que aumentem o campo magnético B são construídos e inseridos em algum lugar conveniente ao longo do anel a fim de aumentar o valor de ϵ_c [44].

Wigglers se inserem neste contexto de dispositivos que aumentam o valor de B e conseqüentemente de ϵ_c na expressão 4.27. *Wigglers* fazem os elétrons descreverem poucas oscilações (período longo), produzindo radiação muito similar àquela dos ímãs de dipolo. *Onduladores* usam o princípio de geração harmônica, onde o arranjo dos magnetos faz com que os elétrons oscilem com período muito curto, produzindo emissão coerente da radiação, e também permitindo o aparecimento de interferências construtivas e destrutivas. Um ondulador pode produzir um feixe altamente colimado e com alto brilho, muitas ordens de grandeza superior à de um ímã de dipolo ou wiggler [39]. O pico de energia pode ser sintonizado quando se muda a posição dos magnetos (figura 4.12). *Wigglers* e *onduladores* são inseridos ao longo do anel de armazenamento, geralmente no plano do anel.

4.3.1 LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

O LNLS é um laboratório aberto a usuários do Brasil e do Exterior, que oferece condições excepcionais para os cientistas realizarem pesquisas com nível de competitividade mundial. Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infra-estrutura que inclui Linhas de Luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron. Nessas instalações, são realizados experimentos que contribuem para ampliar os conhecimentos nas áreas de Física, Química, Engenharia dos Materiais, Meio Ambiente e Ciências da Vida, entre outras áreas [35].

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas,

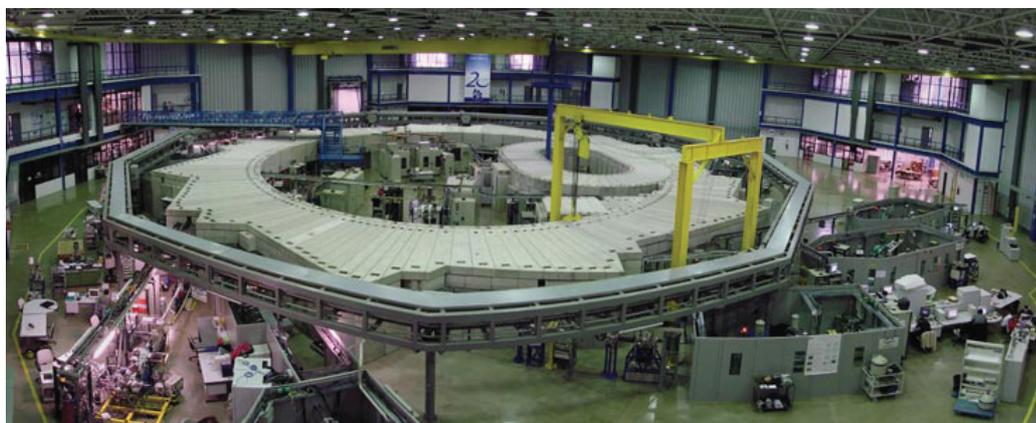


Figura 4.13: Visão geral do LNSL com suas 15 linhas de luz.

é o único deste gênero existente na América Latina e o primeiro instalado no hemisfério Sul. Centenas de pesquisadores, do Brasil e do Exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas que visam desbravar novas fronteiras de conhecimento sobre os átomos e as moléculas [35].

O LNSL possui uma energia nominal de operação de $1,37\text{eV}$, considerado um laboratório de 2ª geração, é capaz de gerar uma corrente máxima no feixe de 250mA . O tempo de vida do feixe gerado é de 15 horas. Para manter a órbita do feixe estável uma cavidade de radio-freqüência repõe a energia perdida do feixe.

4.3.2 Linha D05A - TGM

Devido ao seu amplo intervalo espectral, a radiação síncrotron permite que selecionemos uma determinada faixa do espectro emitido. Para tal, é necessário um conjunto de instrumentos óticos, tais como: monocromadores, espelhos e grades de difração. Além de selecionar a energia dos fótons, estes instrumentos devem filtrar e focalizar o feixe para que obtenhamos apenas a energia de fótons desejada. A todo esse conjunto de elementos que conduzem à uma estação experimental damos o nome de linha de luz. Atualmente o LNSL dispõe de 15 linhas de luz, que podem ser utilizadas por qualquer pesquisador que submeta propostas aos comitês científicos responsáveis por cada linha.

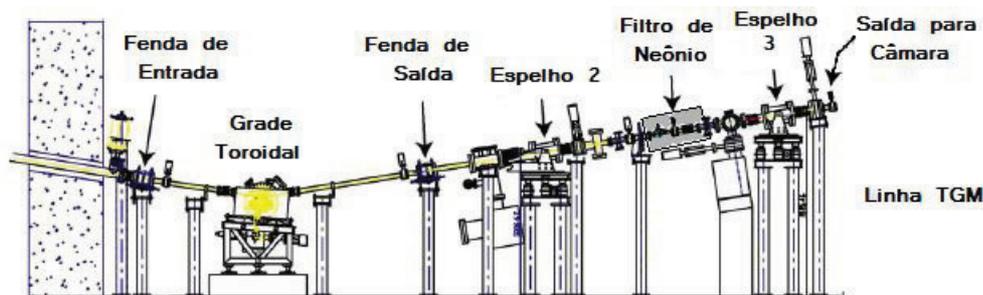


Figura 4.14: Esquema da configuração atual da linha TGM. Adaptada da referência [27].

A linha de luz D05A-TGM foi a primeira a entrar em operação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com seu monocromador de grade toroidal provendo fótons de faixa de energia entre 12 e 330eV (fluxo maior que 10^{13} fótons/seg e poder de resolução maior que 700)[27]. O monocromador - espelhos toroidais cobertos por ouro, fabricados pela Zeiss (Oberkochen, Alemanha) - aceita três tipos de grades (200, 600, 800 ranhuras/mm) que podem ser escolhidas conforme a energia de fótons desejada. Dois espelhos E2 e E3 condensam e focalizam o feixe até que ele atinja a amostra. Uma recente modificação foi introduzida nesta linha, um filtro de harmônicos entre os espelhos E2 e E3. Esse elemento será discutido em detalhes na próxima seção.

4.3.3 Filtro de Harmônicos

Quando um feixe de luz policromático atravessa uma grade de difração, ele emerge em determinado ângulo com energias de $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, $4h\nu$ e assim por diante. Esta contaminação por altos harmônicos pode produzir um efeito indesejado nos estudos de fotofragmentação de moléculas complexas, já que podemos detectar a presença de fragmentos para energias mais altas ainda que seu fluxo seja de apenas 1% [56]. De fato, a presença destes fótons de energias mais altas, ainda que com um pequeno fluxo comparado com o primeiro harmônico, podem ativar outros canais de

fragmentação em moléculas estudadas, como pode ser observado na figura (4.15).

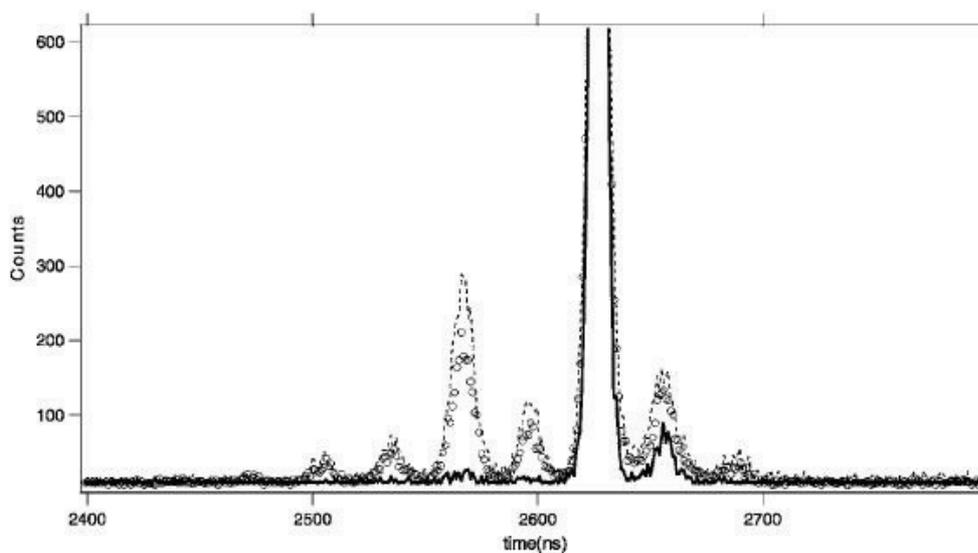


Figura 4.15: Espectro de tempo de voo da L-alanina com radiação ionizante de 12eV. A linha tracejada corresponde ao espectro tomado sem o filtro, os círculos são o espectro tomado com o filtro na pressão de 0.1mbar de Neônio, por fim, a linha contínua é o espectro tomado na pressão de 0.21mbar de Neônio. [56]

Para contornar tal efeito, a linha TGM possui um filtro de harmônicos que funciona com a inserção de Neônio, que absorve a radiação acima de 21.54 eV, sua primeira energia de ionização³. Nossas medidas foram tomadas com a energia mínima de 11.2 eV, assim, o primeiro harmônico só surge em 22.4 eV. Como o Ne absorve a radiação acima de 21.54 eV, podemos garantir que os efeitos de altos harmônicos são severamente atenuados em nosso experimento. Uma descrição completa do filtro pode ser encontrada em [56].

³Para determinadas pressões é possível reduzir os harmônicos indesejados pelo fator que se deseja. Na prática, obtivemos uma relação entre o primeiro e o segundo harmônico de $1:10^6$ usando uma pressão de Ne de 4mbar [56].

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Degradação Termicamente Induzida da Amostra

A primeira parte do trabalho de pesquisa consistiu em analisar a degradação termicamente induzida da DL-Valina. Diversos autores usam temperaturas de 150-200°C [53], 200-250°C [31] para volatilizar amostras de diferentes aminoácidos. Da experiência do próprio grupo em experimentos anteriores, algumas das amostras de aminoácidos se degradavam facilmente para temperaturas maiores que 100°C, isso podia ser constatado pelo espectro de massas, verificando-se a presença de novos fragmentos que não existiam anteriormente para as mesmas energias dos feixes i-onizantes. Além disso, não estávamos certos se as temperaturas apresentadas em diversos artigos eram, de fato, as temperaturas do dispositivo de sublimação utilizado nos experimentos, ou ainda, a própria temperatura do aminoácido em sua fase gasosa. Essa temperatura é altamente crítica para nossos estudos, pois se aquecemos pouco, não temos pressão de amostra suficiente para as medidas, se aquecemos muito, podemos degradar a amostra. Tendo em vista todos estes fatos, fizemos um estudo criterioso para determinarmos qual a temperatura de degradação da DL-Valina em função da temperatura do forno.

O dispositivo de sublimação (*forno*) utilizado em todas as nossas medidas foi construído por membros deste mesmo grupo de pesquisa. Ele pode ser acoplado às

duas câmaras experimentais utilizadas neste trabalho. Além disso, o forno mostra-se bastante eficiente para volatizar as amostras sem degradá-las, bastando para tal, ser aquecido lentamente. A fim de melhorar a precisão da medida da temperatura do forno, que é aferida com o auxílio de um termopar, soldamos a ele uma pequena cânula que recebe a ponta do termopar dentro dela. Este procedimento permite medir a temperatura do forno propriamente dita (figura 5.1), e não a da região próxima ao forno. Com o uso da cânula, introduziu-se repetibilidade nos resultados de temperatura, em condições idênticas do mesmo experimento.

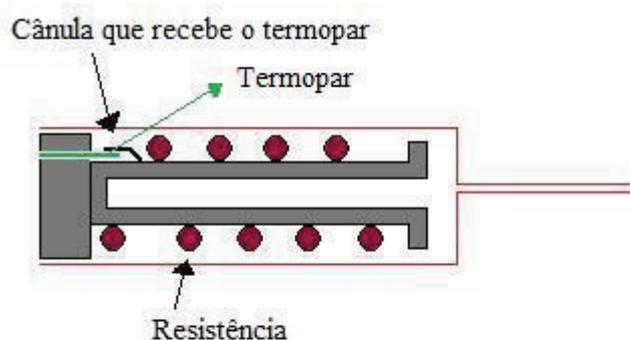


Figura 5.1: Esquema do forno e encaixe para o termopar, desenvolvido para repetibilidade dos resultados de temperatura.

A câmara experimental utilizada para as medidas de PES e fotodegradação foi a mesma que estava conectada ao analisador de elétrons Scienta, descrito em detalhes na seção 4.1.3. A pressão de fundo da câmara estava em 10^{-8} mbar quando começamos o processo de aquecimento da amostra. As amostras de DL-Valina são sintetizadas pela empresa Sigma-Aldrich[®] com pureza $\geq 99.0\%$ e foram aquecidas lentamente, em média de $10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, para garantir o equilíbrio térmico entre o forno e a amostra. Inicialmente, esperamos o forno atingir 45°C e o deixamos por uma noite inteira nesta temperatura. A pressão de fundo se manteve constante em 10^{-8} mbar, indicando que a valina ainda não sublimava, porém, a água absorvida

do ambiente pela amostra, podia ser eliminada, ainda que não fosse totalmente. A partir deste momento, começamos o aquecimento do forno na média já descrita. Com o auxílio de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo tomamos espectros para temperaturas diferentes. Apresentamos na figura 5.2, um dos espectros de massa tomado à temperatura de 94°C, onde identificamos alguns de seus picos mais importantes. Em seguida, na figura 5.3, mostramos diversos espectros evoluindo em função da temperatura do forno, sem normalizá-los pela pressão da câmara.

Nas medidas com o quadrupolo, notamos que sempre que atingíamos por volta de 110°C as intensidades dos picos começavam a diminuir drasticamente. Nossa primeira hipótese foi não termos amostra suficiente no forno e, por este motivo, as intensidades dos picos diminuíam após atingirmos temperaturas acima desse valor. Repetimos estas medidas por mais três vezes para confirmar esta hipótese, e o que de fato verificamos, é que a amostra sublimava completamente para temperaturas maiores que 144°C. Ainda na figura 5.2, vemos que a amostra produz inúmeros picos que não discutiremos aqui individualmente, pois faremos isso explicitamente em nossas medidas de tempo de vôo. Cabe ressaltar que este espectro possui alguns picos adicionais em relação aqueles do NIST [36]. No caso específico do pico 15, os autores Junk e Svec [54], em 1963, reportam sua detecção em seu espectro de massa obtido por impacto de elétrons de 70eV, tal qual o nosso.

A primeira análise, figura 5.4, consistiu em normalizar os espectros de massa pela pressão da câmara, plotá-los para diferentes temperaturas e finalmente, verificar para qual temperatura poderíamos observar o surgimento de picos adicionais no espectro de massa¹. Na figura 5.4, podemos observar que em 144°C dois picos, 50 e 81, surgem adicionalmente no espectro de massa da DL-Valina, quando comparamos os espectros de temperaturas mais baixas com este espectro a 144°C. Tal fato, evidencia a degradação térmica do aminoácido, já que a energia da fonte ionizante, impacto de elétrons de 70eV, permanece constante em todo o experimento.

¹Entenda-se por *pico adicional* quando comparamos o espectro de massa tomado a baixas temperaturas e notamos o surgimento de novos picos quando aumentamos a temperatura do forno.

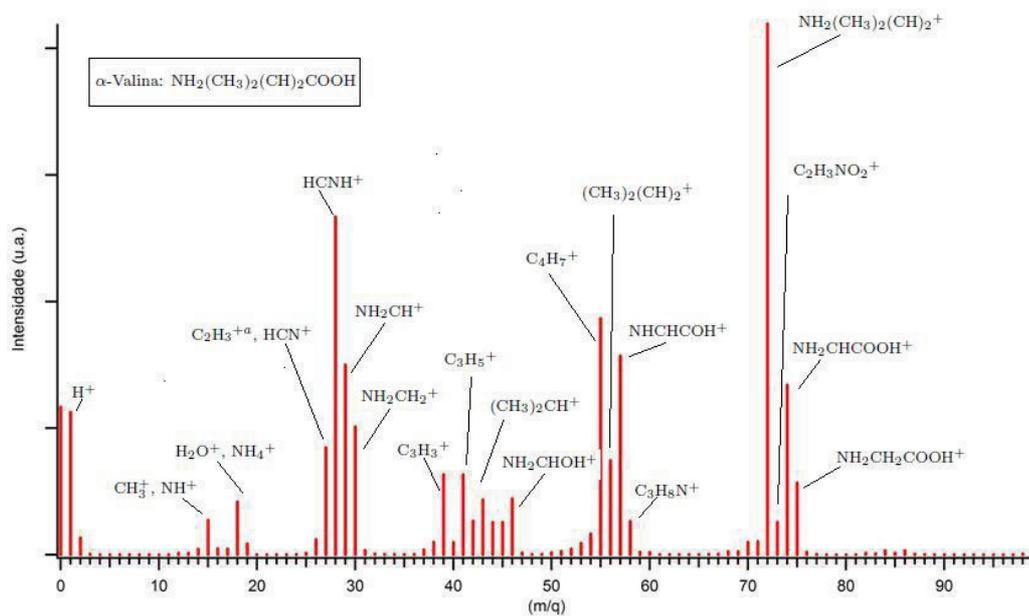


Figura 5.2: Espectro de massa obtido com o quadrupolo, tomado a 94°C. Os picos principais estão identificados.

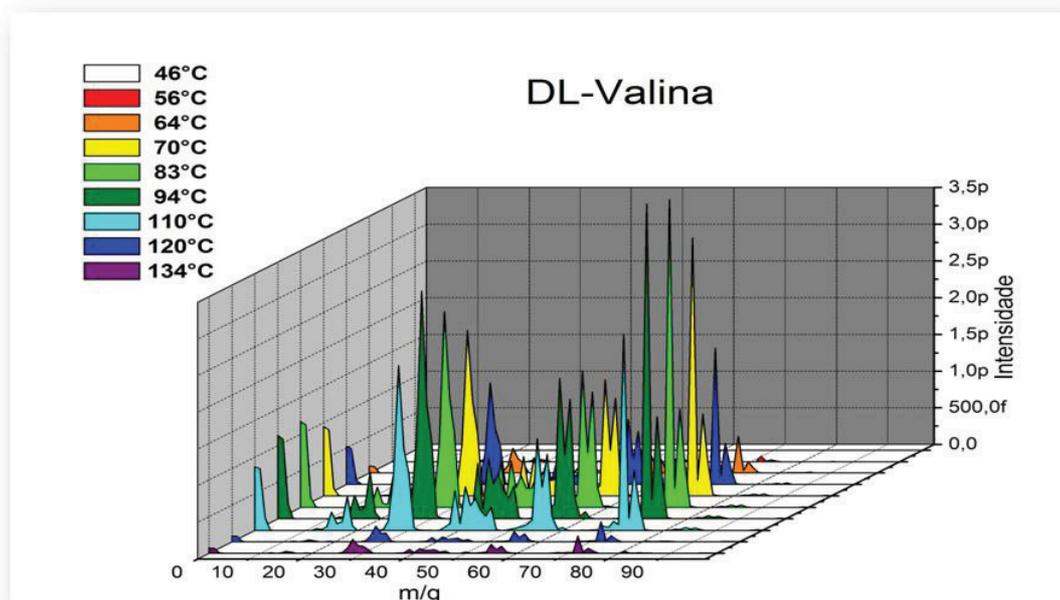


Figura 5.3: Evolução do espectro de massas em função da temperatura do forno. Omitimos as temperaturas superiores a 134°C pois as intensidades eram muito pequenas comparativamente à escala do gráfico.

No entanto, não podemos afirmar que esta seja, necessariamente, a temperatura de degradação, pois adicionalmente, é necessário estudar o comportamento das intensidades relativas dos fragmentos na medida em que variamos a temperatura do forno. Com isso, podemos verificar se o processo de aquecimento favorece a produção de determinado fragmento específico.

No estudo das intensidades relativas², construímos as curvas de intensidade relativa dos fragmentos detectados em função da temperatura do forno (figuras 5.5 e 5.6). Podemos observar que os fragmentos 41, 42, 43 e 44, todos hidrocarbonetos, assinalados como sendo: 41-C₃H₅⁺, 42-C₃H₆⁺, 43-(CH₃)₂CH⁺ e 44-C₃H₈⁺ apresentam um enorme crescimento de 73%, 166%, 80% e 266% respectivamente, em relação a amplitude do pico 72, na faixa de temperatura estudada. Além disso, os fragmentos 27, 28, 29 e 30 variam de 50%, 31%, 19% e 17% respectivamente no processo de aquecimento do forno. Caso não houvesse crescimento relativo na produção desses fragmentos, durante o aquecimento, poderíamos afirmar que a valina se manteve íntegra durante todo o experimento.

Dos nossos resultados, percebemos que os hidrocarbonetos nos fornecem uma boa indicação do processo de degradação, podendo ser descritos como um parâmetro de monitoramento, já que eles apresentam os crescimentos mais intensos. É importantíssimo ressaltar ainda que quando observamos os espectros sem a normalização e sem levar em conta as intensidades relativas dos picos, o espectro parece idêntico para todas as temperaturas, exceto, quando não podemos mais detectar a amostra (T > 120°C). Ou seja, a observação pura e simples de um espectro de massa pode mascarar os efeitos da degradação de um dado aminoácido, acarretando conclusões errôneas em um experimento, já que não ocorrem mudanças tão drásticas no espectro de massas. Por isso, todo e qualquer estudo que seja realizado por meio do aquecimento de um aminoácido, deve ser precedido do estudo da degradação térmica do mesmo com o dispositivo de inserção de amostra gasosa utilizado.

²A intensidade relativa foi calculada, neste caso, como sendo a razão entre a amplitude do pico correspondente e a amplitude do pico 72, o pico mais intenso do espectro de massas.

Por esta última análise, identificamos que as primeiras evidências de degradação térmica do aminoácido começam a aparecer por volta de 100°C. No entanto, só observamos picos adicionais no espectro de massas em 144°C, quando a amostra já estava degradada (figuras 5.5 e 5.6).

Em nosso caso, levantamos a hipótese que o espectrômetro de massas do tipo quadrupolo não fosse o mais indicado para medidas precisas de degradação, como seria o espectrômetro por tempo de voo (TOF). O quadrupolo leva em conta a contribuição do gás presente na câmara inteira, tomando uma média de todos os fragmentos que já estão presentes na câmara. Esse efeito, poderia fazer com que só determinássemos a temperatura de degradação quando uma grande quantidade de fragmentos degradados estivessem presentes na câmara. Diferentemente do quadrupolo, o TOF mede a contribuição dos fragmentos que são ionizados imediatamente após saírem da agulha, ou seja, o TOF não leva em conta o gás como um todo na câmara, mas apenas o gás que sai num dado instante da agulha. Essa característica permite que associemos o gás que sai da agulha a uma dada temperatura específica do forno.

Tendo em vista estas considerações, realizamos o mesmo estudo das intensidades relativas usando o TOF. Neste caso, o TOF estava acoplado a câmara rotativa na linha de luz TGM do LNLS. Nas mesmas condições de aquecimento lento já descritas anteriormente, verificamos se, de fato, o quadrupolo seria um bom instrumento de monitoramento da degradação.

Usando o TOF, a intensidade relativa de um pico é obtida de maneira relativamente diferente daquela usada no caso do espectro de massas obtido pelo quadrupolo. Na seção seguinte vamos descrever esta forma de maneira bem detalhada; por ora, dizemos que ela é a razão entre a área do pico em questão e a área do pico 72³. Podemos observar pelos gráficos das figuras 5.7 e 5.8, que o crescimento é mais proeminente por volta de 100°C, o mesmo valor definido como a temperatura

³A área calculada é obtida por um ajuste de gaussianas. O erro associado ao ajuste da área é tomado em conta na barra de erro.

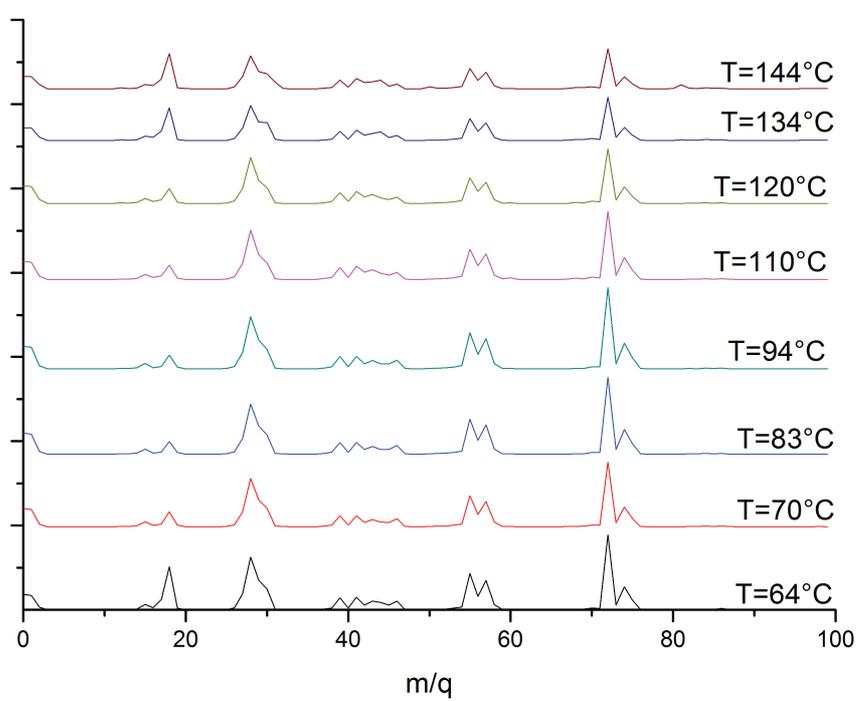


Figura 5.4: Evolução do espectro de massas com temperatura.

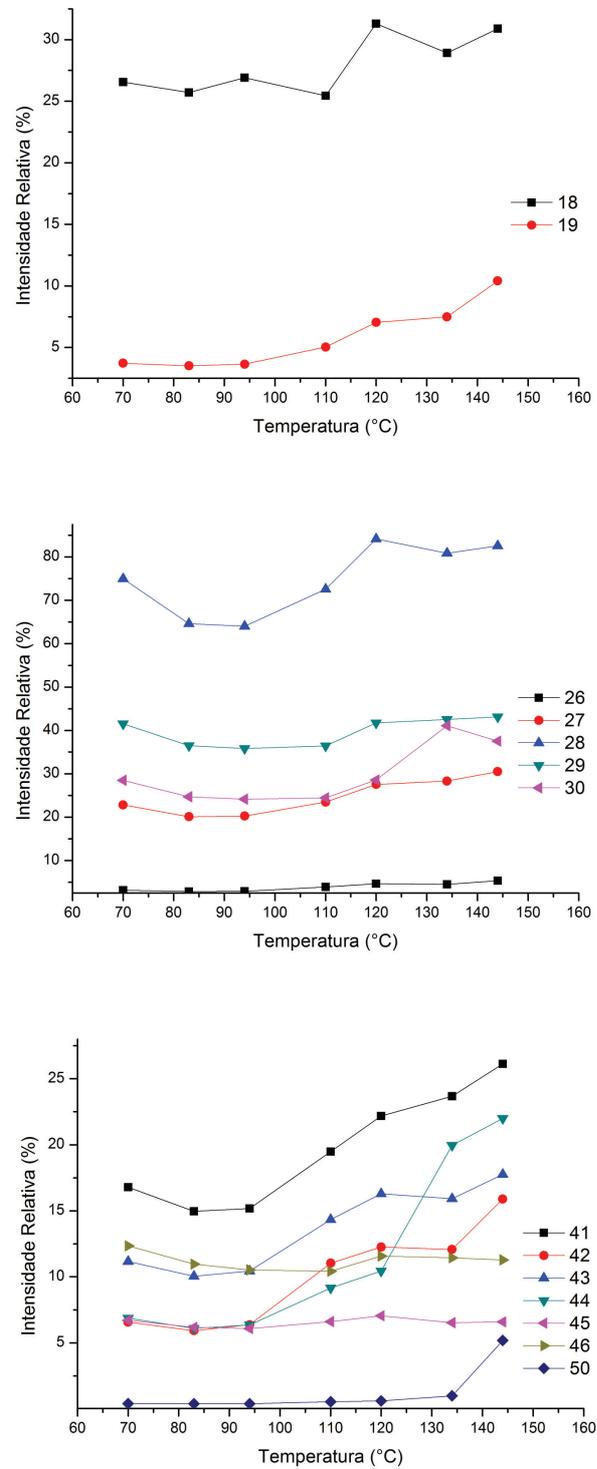


Figura 5.5: Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno-
Dados do quadrupolo.

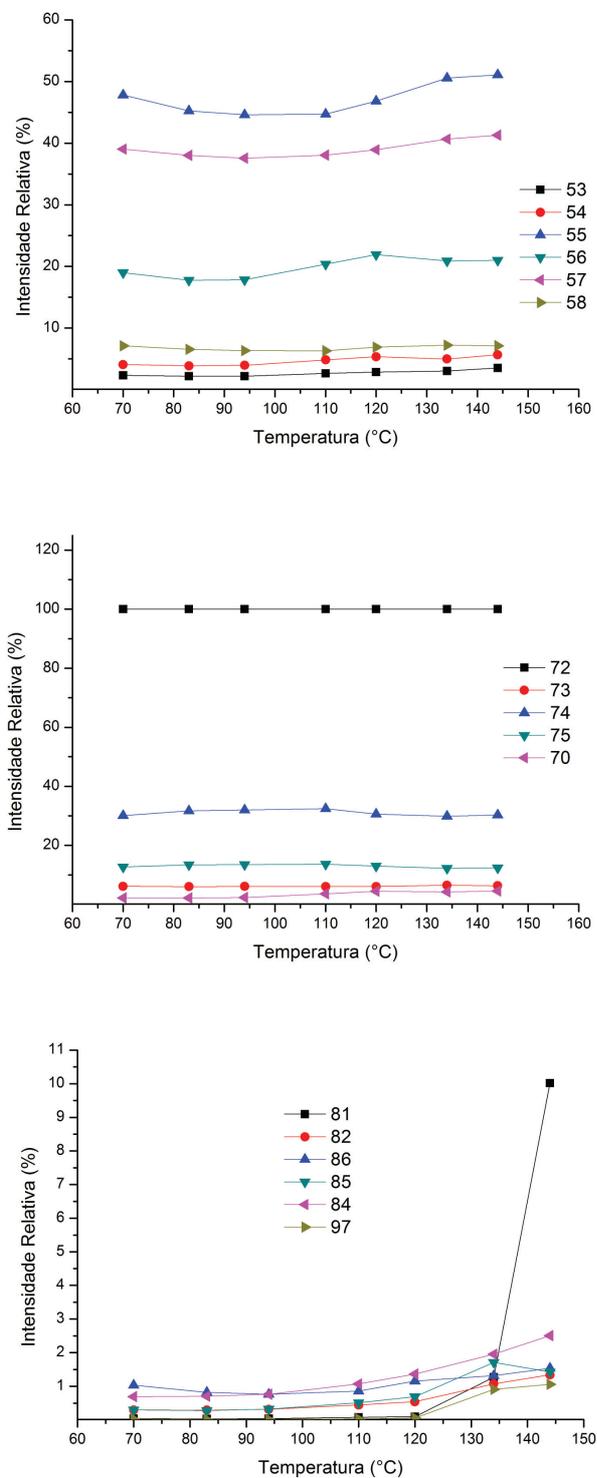


Figura 5.6: Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno-Dados do quadrupolo.

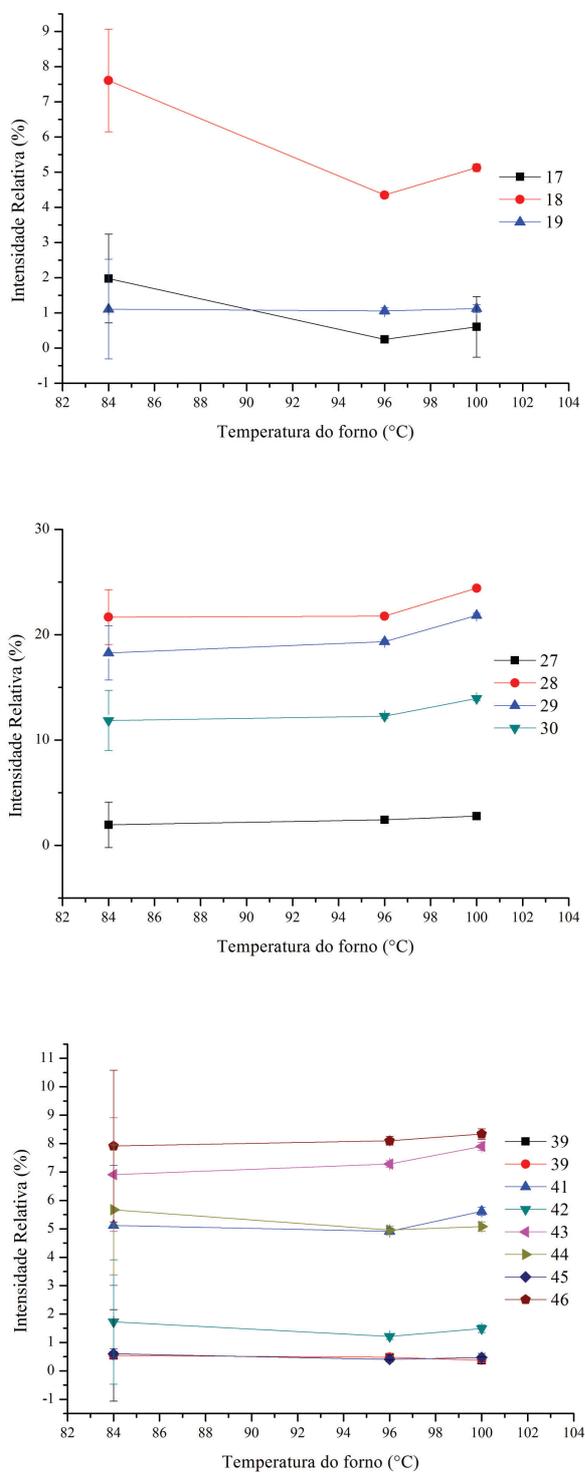


Figura 5.7: Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno
- Dados do TOF.

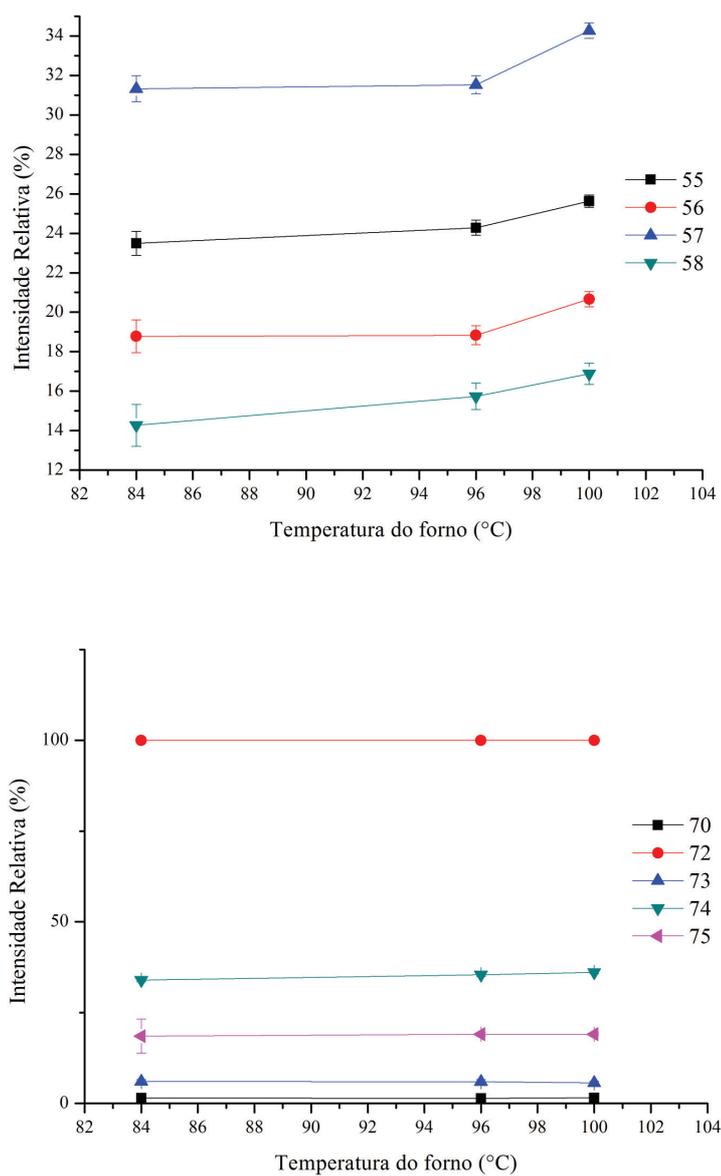


Figura 5.8: Evolução das intensidades relativas em função da temperatura do forno
- Dados do TOF.

de degradação, a partir dos dados obtidos com o quadrupolo. Neste caso específico, dentro desta faixa de temperatura, entre 96°C e 100°, o pico que tem um maior crescimento é o pico 30, correspondendo a 14%. Com estes resultados, partimos para as medidas de produção de íons, utilizando temperaturas inferiores a 100°C para sublimar o nosso aminoácido, evitando-se a degradação do mesmo. Concluimos assim, que surpreendentemente, o quadrupolo se mostrou um bom instrumento de monitoramento, pois chegamos nas mesmas conclusões obtidas anteriormente.

5.2 Fragmentos e Rotas de Fragmentação da DL-Valina

Da mesma forma que nos estudos de degradação termicamente induzida, nossa amostra foi aquecida lentamente tomando-se os mesmos cuidados já descritos anteriormente. As medidas foram realizadas na câmara rotativa acoplada à linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, ambas, descritas em detalhe no capítulo 4, seções 4.2 e 4.3. A pressão de fundo da câmara rotativa era de aproximadamente 10^{-8} mbar e a pressão de trabalho foi mantida em 10^{-6} mbar durante todo o experimento. Obtivemos diversos espectros de tempo de vôo na região de 11.20-21.50 eV, com passos de 0.05 eV em energia. Nossas medidas foram tomadas com a energia mínima de 11.20 eV, sendo assim, o primeiro harmônico surge apenas em 22.40 eV. Como o Ne absorve toda a radiação acima de 21.54 eV, para efeitos práticos, podemos eliminar as contribuições dos altos em nosso experimento.

Cada ponto da curva de produção parcial de íons representa a área do pico correspondente a um fragmento específico. Descontamos dessa área, o *background* e normalizamos pela pressão na câmara, tempo de aquisição de dados (500s) e pela corrente do fotodiodo. A corrente do fotodiodo nos fornece uma medida do fluxo de fótons do feixe de luz (Detalhes desta normalização são descritos no **Apêndice A**). Com estes dados, construímos as curvas de produção parcial de íons, para obter os potenciais de surgimento dos fragmentos que tenham limiares maiores que 11.20 eV, bem como, determinar o comportamento destas curvas na faixa de energia estudada.

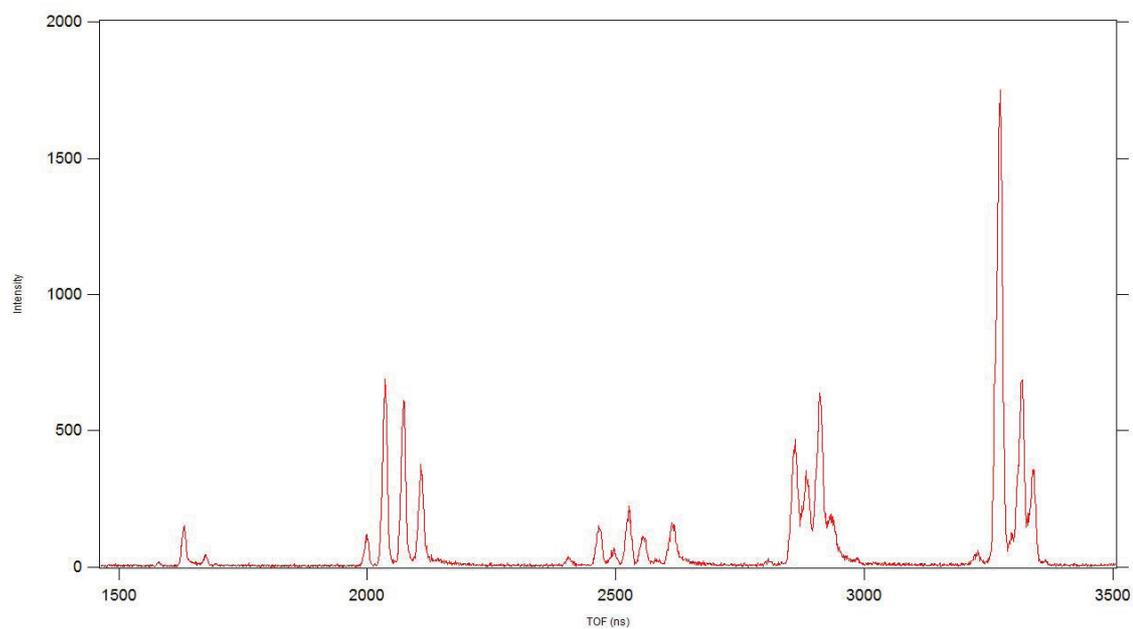


Figura 5.9: Espectro de tempo de voo (PEPICO) da DL-Valina em 20 eV.

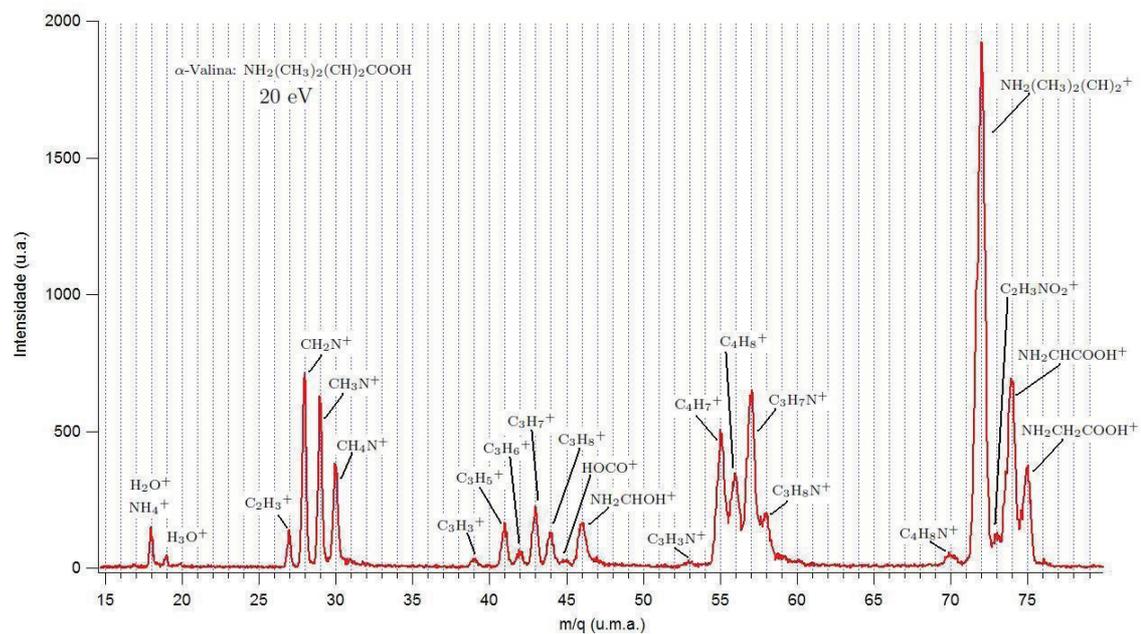


Figura 5.10: Espectro de massas (PEPICO) da DL-Valina em 20 eV.

Construímos as tabelas 5.1 e 5.2 referentes aos dados da nossa amostra irradiada por fótons de 20.00 eV, para assim, comparar nossos resultados com os de Lago *et al.* [55], Junk e Svec [54] e Jochims *et al.* [57]. A intensidade relativa I_{rel} é definida como $I_{rel} = (A_{pico}/A_{+intenso}) * 100$, onde A_{pico} corresponde a área sob o pico correspondente e $A_{+intenso}$ a área do pico mais intenso.

No trabalho de Junk e Svec [54], a α -valina foi ionizada por impacto de elétrons de 70 eV; Lago *et al.* [55] realizam suas medidas usando uma lâmpada de He I (21.21 eV) como fonte ionizante sobre a L-Valina e Jochims *et al.* [57] realizam suas medidas com fótons de 20 eV na α -Valina. Apenas fragmentos de ionização simples são observados nos espectros, tal como Lago *et al.* [55] não observamos fragmentos oriundos de duplas ionizações. O espectro obtido é muito semelhante ao obtido por Junk e Svec [54], tomado a 70 eV. Apesar de apresentarem dados do íon pai 117 (u.m.a.) nos seus resultados, não detectamos a presença do mesmo em nossas medidas. Jochims *et al.* [57] também apresentam o espectro (PIY) do íon 117 (u.m.a.) em seu artigo, porém, de maneira inconclusiva devido sua baixa intensidade. Lago *et al.* não detectam o íon 117 (u.m.a.), porém observam o fragmento 115 (u.m.a.), e como explicação, sugerem a instabilidade temporal do fragmento na escala de tempo de nossas medidas e uma ruptura eficiente da ligação molecular [55].

As intensidades relativas dos íons detectados coincidiram relativamente bem com os resultados de Junk e Svec e Jochims *et al.* [54, 57], exceto pelos fragmentos: 73, 70, 58, 53, 44 e 19, não são identificados por Jochims *et al.* [57], e pelos fragmento 53 não identificado por Junk e Svec [54]. Vale ressaltar que Lago *et al.* [55] apresentam resultados dos picos: 70, 73, 53, 32, 68 e 69, sendo os três últimos não detectados em nossas medidas, nem nas da de Junk e Svec e Jochims *et al.* [54, 57]. Ainda nos resultados de Junk e Svec [54] apresenta-se resultados da α -valina-d₃ que é uma molécula deuterada, desta forma, alguns dos picos desta molécula surgem como equivalentes da α -valina comum, entretanto, com massa adicionada de uma, duas ou três unidades.

Tabela 5.1: Intensidades relativas dos fragmentos. A quarta coluna indica os resultados encontrados neste presente trabalho.

α -Valina: $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}$			
m/q	Intensidade Relativa	Intensidade Relativa	Intensidade Relativa por
(u.m.a.)	Impacto de elétrons de 70 eV [54]	Impacto de fótons de 20 eV [57]	Impacto de Fótons de 20 eV
117	0.1	1	Não identificado
75	16	12	18
74	34	45	37
73	5	-	6
72	100	100	100
70	1	-	3
58	4	-	16
57	29	60	35
56	11	Presente, mas não resolvido	22
55	30	64	26
53	-	-	1
46	5	13	11
45	3	6	1
44	2	-	6
43	7	13	8
42	4	Não resolvido	2
41	8	9	6
39	8	3	1
30	12	19	16
29	21	36	24
28	31	36	29
27	9	6	4
19	1	-	1
18	4	^a	6

^a No espectro obtido há uma grande impureza de H_2O , portanto, omite-se sua verdadeira intensidade [54].

Vários fragmentos resultantes da simples perda de radicais do íon pai molecular foram identificados, bem como, daqueles fragmentos frutos de reações de rearranjo molecular. Junk e Svec [54] descrevem várias destas reações em seu artigo, as quais, citaremos aqui aquelas que são pertinentes. O pico pai $m/q = 117$, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}^+$, não foi observado nos espectros de massa obtidos, provavelmente, por ter um tempo de vida muito curto comparado ao tempo necessário para atravessar o tubo de vôo, e deste modo, rapidamente se fragmenta em íons de razão m/q menores. Também é possível que a redução da eficiência do espectrômetro, com o aumento da massa dos fragmentos, mascare os dados deste pico devido a sua baixa produção. Em muitos casos, os fragmentos observados puderam ser comparados com picos correspondentes encontrados no espectro de massa da α -valina- d_3 ($\text{ND}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOD}$)[54]. Na sequência apresentamos as rotas de fragmentação da DL-Valina em ordem decrescente de massa dos fragmentos.

5.2.1 $m/q = 75$

O íon pai molecular 117^+ fragmenta-se em C_3H_6 (*fragmento neutro*) e no íon 75^+ , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$. Ele é fruto da perda de um hidrogênio do radical R (propil), definido por $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, e da quebra da ligação entre o carbono α e o próprio radical R. Neste caso o íon 75^+ , assinalado com $\text{H}_2\text{N}=\text{CHC}\cdot(\text{OH})_2^+$, por [54] é fruto de rearranjo molecular [54, 57]. Um fragmento correspondente 78^+ aparece no espectro de massa da α -valina- d_3 [54] que é consistente com a estrutura $\text{D}_2\text{N}=\text{CHC}\cdot\text{OHOD}^+$.

5.2.2 $m/q = 74$

Este fragmento 74^+ , $\text{NH}_2\text{CHCOOH}^+$, corresponde a simples perda do radical neutro R que caracteriza a DL-Valina. De fato, existe uma tendência da carga concentrar-se no grupo amina [54, 55]. Seu pico correspondente 77^+ também surge no espectro da α -valina- d_3 [54].

5.2.3 $m/q = 73$

O pico 73^+ , $C_2H_3NO_2^+$, provavelmente é fruto do rearranjo molecular. O H ligado ao α -carbono migra para o radical R que junto com este H forma o propano neutro $CH_2(CH_3)_2$. Este fragmento também é observado por Lago *et al.* [55].

5.2.4 $m/q = 72$ e 57

O pico mais intenso 72^+ , $NH_2(CH_3)_2(CH)_2^+$, é fruto da perda do radical carboxila COOH neutro, que se liga ao resto do aminoácido por meio do carbono α da α -valina. Segundo Jochims *et al.* [57], o fragmento 57^+ , $HN=CHC\cdot OH^+$, é fruto de dissociação do íon 75^+ , $H_2N=CHC\cdot(OH)_2^+ \rightarrow HN=CHC\cdot OH^+ + H_2O$, que, para tal, doa um hidrogênio da amina a um radical OH do grupo $OH\cdot\text{-}C\text{-}OH$, produzindo uma molécula de água e o íon 57^+ . Lago *et al.* [55] reporta um outro íon em seus dados, segundo o autor, o pico 57^+ seria o $C_2HO_2^+$. Para tal é necessário que haja a perda dos radicais amina e R, que se ligam diretamente ao α -carbono. Uma terceira hipótese pode ser a quebra de um radical metil CH_3 e do radical COOH formando assim o íon $C_3H_7N^+$. Acreditamos neste resultado devido a análise do espectro de produção parcial dos íons 57 e 58, quando analisados conjuntamente (seção 5.3).

5.2.5 $m/q = 70$

O fragmento 70^+ , $C_4H_8N^+$, pode vir acompanhado de um ou mais fragmentos neutros, provavelmente, H_2O e HCO . Corresponde a perda do grupo COOH e de mais dois hidrogênios que, por rearranjo molecular, podem se ligar a este radical produzindo água, e outro composto como o HCO [54].

5.2.6 $m/q = 58$

Este pico é metaestável, ao verificarmos o espectro de massa vemos que seu lado direito se projeta de maneira estendida. Junk e Svec e Lago *et al.* não observam

Tabela 5.2: Fragmentos iônicos e neutros.

α -Valina: $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}$		
m/q	Íon	Fragmento Neutro
117	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}^+$	-
75	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$:\text{C}(\text{CH}_3)$
74	$\text{NH}_2\text{CHCOOH}^+$	R
73	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^+$	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$
72	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2^+$	COOH
70	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$	$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
58	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$	**
57	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$	$\text{CH}_3 + \text{COOH}$
56	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2^+$	$\text{COOH} + \text{NH}_3$
55	C_4H_7^+	$\text{COOH} + \text{NH}_2$
53	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^+$	**
46	NH_2CHOH^+	RCO ou $\text{R} + \text{CO}$
45	HOCO^+	NH_2CHR
44	C_3H_8^+	**
43	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	NH_2CHCOOH
42	C_3H_6^+	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
41	C_3H_5^+	$\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{COOH}$
39	C_3H_3^+	**
30	NH_2CH_2^+	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2 + \cdot\text{COOH}$
29	$\text{NH}_2\text{CH}^{+a}$	**
28	HCNH^+	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2 + \text{HCOOH}$
27	$\text{C}_2\text{H}_3^{+a}, \text{HCN}^+$	**
19	H_3O^+	**
18	$\text{H}_2\text{O}^+, \text{NH}_4^+$	**

^a Estes fragmentos não podem ser corroborados na α -valina- d_3 .

** Estes fragmentos podem ser simples ou múltiplos.

este fragmento na valina em seus resultados. O artigo de Junk e Svec [54] trata de maneira ampla um conjunto de aminoácidos, e não apenas isto, descreve reações gerais de fotofragmentação. Com base nelas, este fragmento pode ser associado ao íon $C_3H_8N^+$. Sua fragmentação, fruto da perda de amônia NH_3 , produziria o fragmento 41^+ .

5.2.7 $m/q = 56-53$

O pico 56^+ , $(CH_3)_2(CH)_2^+$, é formado pela perda dos fragmentos neutros $COOH$ e NH_2 da α -valina [57]. Como Jochims *et al.* [57] pontuam, era de se esperar, caso não houvesse nenhuma migração de hidrogênio, um pico de intensidade semelhante no espectro da α -valina- d_3 [54], entretanto, as intensidades relativas dos picos de razão $m/q = 56, 57$ e 58 apontam para uma migração do deutério presente nos grupos amina e carboxila para o íon 56^+ . O fragmento 55^+ , pode ser associado ao hidrocarboneto ionizado $C_4H_7^+$, ou ainda, como mostra Lago *et al.* ao fragmento $C_3H_5N^+$. O fragmento 53^+ , como também é observado por Lago *et al.* [55] é assumido como sendo o fragmento $C_3H_3N^+$.

5.2.8 $m/q = 39 - 46$

Segundo Jochims *et al.* [57], o pico 46^+ é provavelmente o NH_2CHOH^+ , pois no espectro da α -valina- d_3 [54] há um pico correspondente no $m/q=49$ [54], fruto de migração de grupos funcionais. Mostramos as duas possíveis formas de rearranjo apresentadas por Junk e Svec [54] na figura 5.11. O fragmento alternativo seria o $HCOOH^+$ que não é suportado pela α -valina- d_3 , apesar disto, é relatado no trabalho de Lago *et al.* [55] como sendo o íon correspondente. De fato, a valina deuterada não pode ser tomada como um único parâmetro conclusivo. Em experimentos realizados pelo grupo com moléculas de D_2S , percebeu-se uma fácil troca do deutério pelo hidrogênio nessas moléculas. Alguns dos íons detectados em espectros de PEPICO tinham contribuição do hidrogênio, e em alguns deles, suas

isótopos de carbono podem fornecer uma boa informação acerca da existência ou não de migração de grupos funcionais, mais precisa que a de moléculas deuteradas. O fragmento 28^+ , HCNH^+ , é confirmado na α -valina- d_3 pelo pico $m/q = 29$. Na tabela 5.2, os íons e fragmentos neutros são suposições possíveis, entretanto, não podem ser confirmados.

5.2.10 $m/q = 18$ e 19

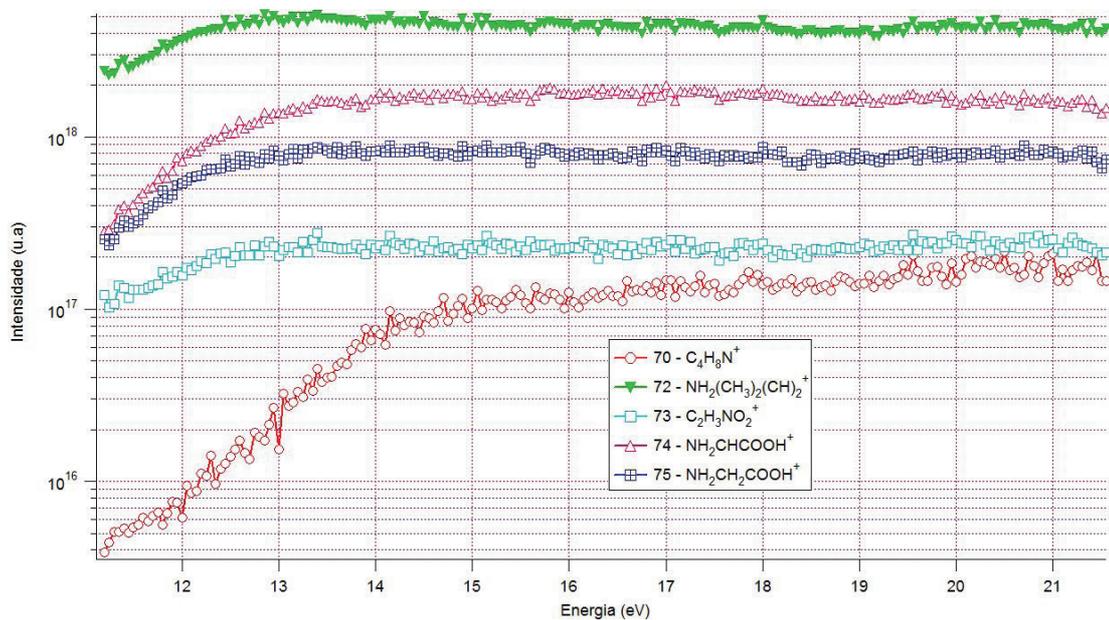
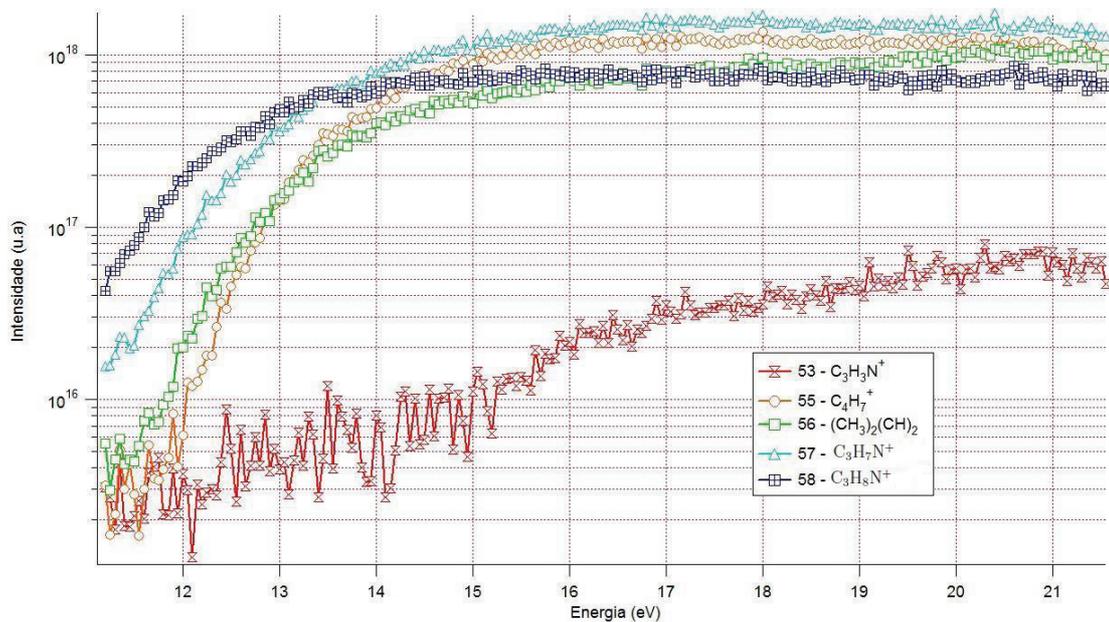
O íon 18^+ , H_2O^+ e/ou NH_4^+ é/são dois possíveis fragmentos da α -valina. Especificamente o NH_4^+ é confirmado no espectro de massa da α -valina- d_3 [54, 57] pelos picos $m/q = 19, 20$ e 21 . A contaminação por água na câmara, que não pode ser descartada, também compõe a intensidade deste pico. O íon 19 pode ser associado ao H_3O^+ , apesar de sua contribuição ser muito pequena no espectro de TOF.

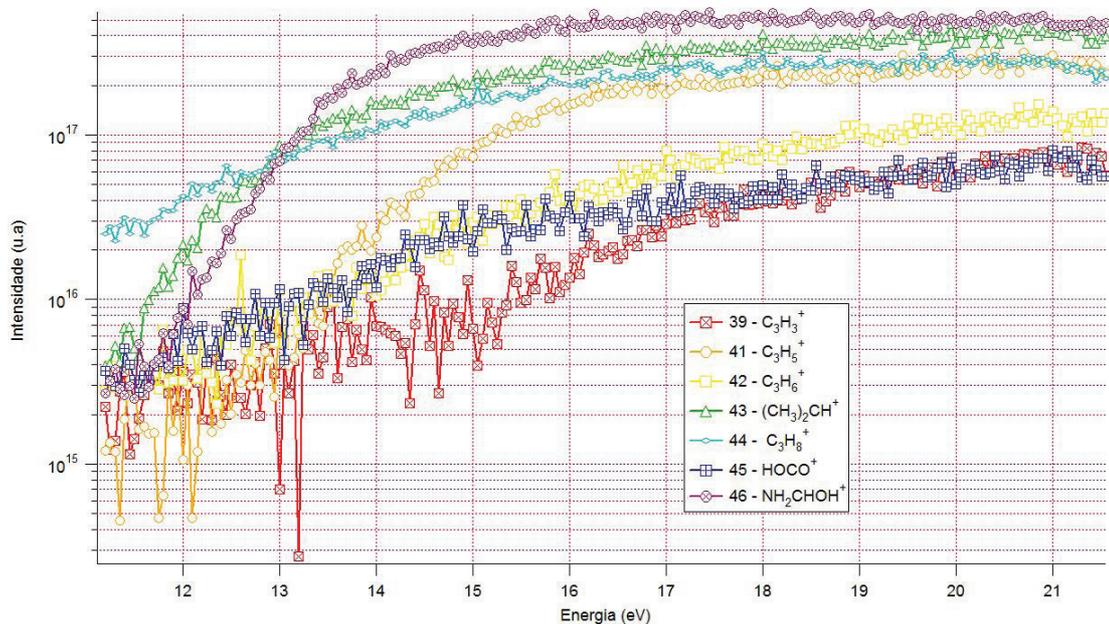
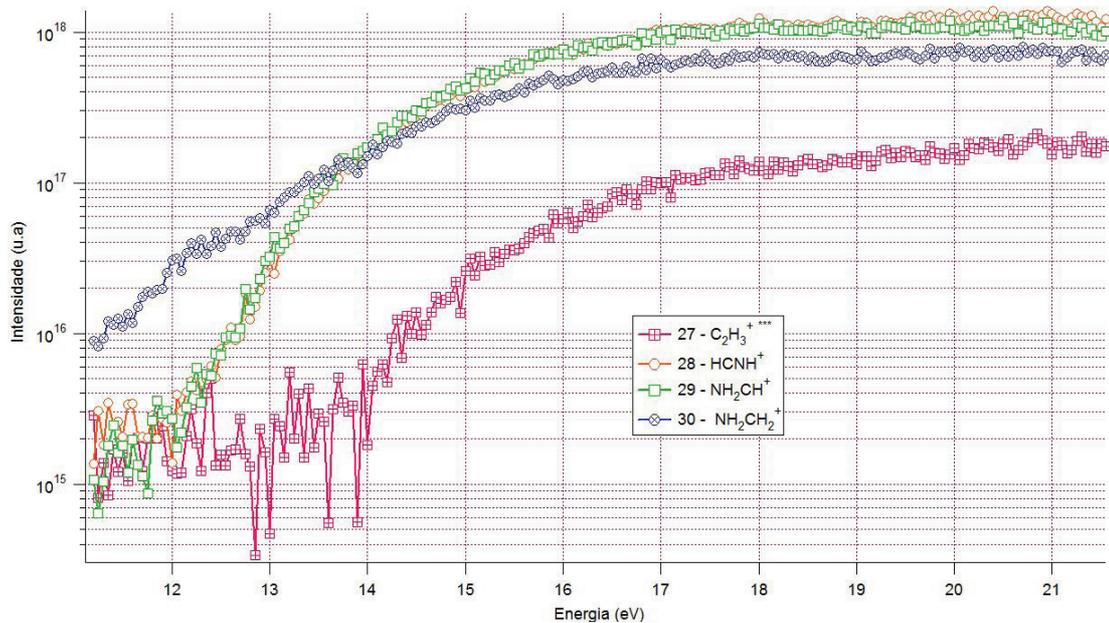
5.3 Curvas de Produção Parcial de Íons - PPI

Cada ponto da curva de PIY representa a área relativa de um determinado pico no espectro de massas, para uma dada energia de fótons. A dificuldade em separar picos que se sobrepõe, bem como, sobrepor os trechos da curva de PIY tomados nas medidas, levou-nos a modificar o procedimento utilizado anteriormente. De maneira resumida, deixamos de calcular a área por meio de uma soma de Riemann para calcular a área da gaussiana dos picos correspondentes. As rotinas e métodos são apresentados no **Apêndice A**.

Após discutir as rotas de fragmentação destes íons na seção anterior, vamos apresentar as curvas de PIY de cada um destes fragmentos. Para alguns deles, foi possível obter potenciais de surgimento (PS), ainda não reportados na literatura. Poderíamos obter outros, no entanto, precisaríamos de um feixe de fótons com energia inferior a 11.20 eV.

A tabela 5.1 mostra apenas as intensidades relativas dos picos referentes

Figura 5.12: PIY dos picos $m/q = 70-75$.Figura 5.13: PIY dos picos $m/q = 53-58$.

Figura 5.14: PIY dos picos $m/q = 39-46$.Figura 5.15: PIY dos picos $m/q = 27-30$.

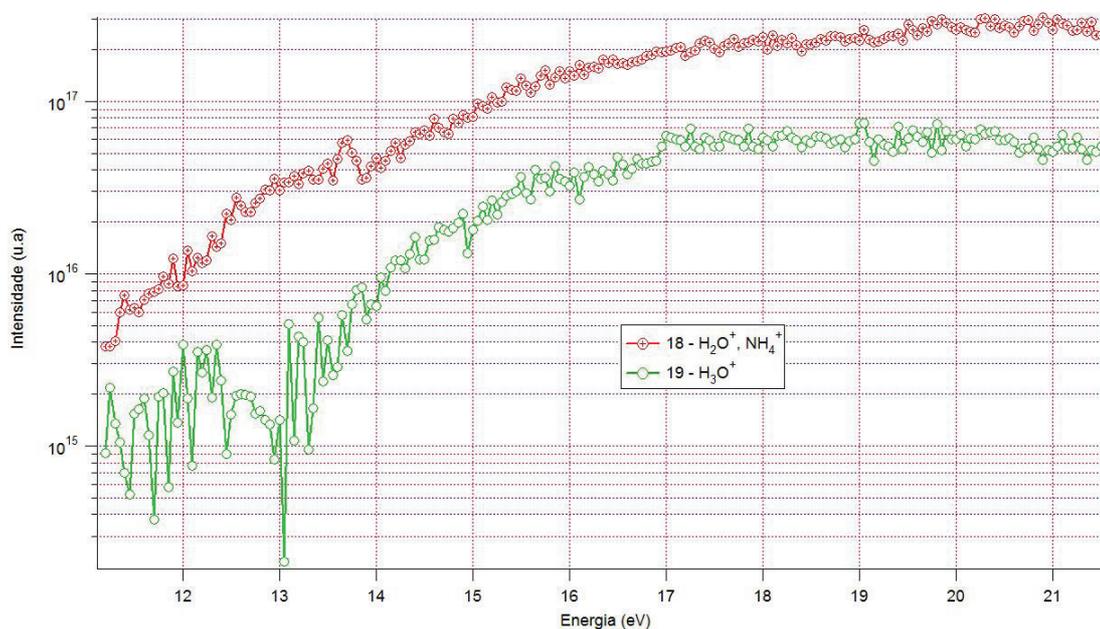


Figura 5.16: PIY dos picos $m/q = 18$ e $m/q = 19$.

a energia de 20 eV, no presente trabalho podemos analisar a competição existente entre as curvas de produção de íons em toda a região de 11.2 a 21.55 eV. Decidimos não colocar todas as curvas de PIY em um único gráfico devido a grande quantidade de fragmentos analisados: 23 no total. Eles foram separados por grupos e aqueles que forneceram potenciais de surgimento (PS) são apresentados separadamente. Nestes gráficos, figuras 5.12-5.16, apresentamos a intensidade de produção de íons em função da energia dos fótons para diferentes fragmentos.

Pode-se notar que todos os fragmentos de $m/q = 70-75$, figura 5.12, surgem antes de 11.20 eV, de modo particular, podemos ressaltar o forte crescimento do íon 70 na faixa de 11.20 a 15.00 eV, indicando que o potencial adiabático de surgimento deste fragmento acontece para energias maiores que dos outros fragmentos representados na mesma figura.

Na figura 5.13, pode-se notar que o pico 57 compete com produção do íon 58, e que o 56 com o 55. A 12.00 eV, a ordem crescente das intensidades dos fragmentos é 55, 56, 57 e 58, porém o pico 58 que se inicia mais intenso perde para o 57

Tabela 5.3: Potenciais de Surgimento (PS) dos fragmentos.

α -Valina: $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}$		
m/q	Potenciais de Surgimento (eV)	Íon
117	-	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2\text{COOH}^+$
75	-	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$
74	-	$\text{NH}_2\text{CHCOOH}^+$
73	-	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^+$
72	-	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2^+$
70	-	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$
58	-	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$
57	-	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$
56	11.9 ± 0.1	C_4H_8^+
55	11.9 ± 0.1	C_4H_7^+
53	-	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^+$
46	11.8 ± 0.1	NH_2CHOH^+
45	-	HOCO^+
44	-	C_3H_8^+
43	-	C_3H_7^+
42	12.3 ± 0.1	C_3H_6^+
41	12.9 ± 0.1	C_3H_5^+
39	-	C_3H_3^+
30	-	CH_4N^+
29	12.5 ± 0.1	CH_3N^{+a}
28	12.5 ± 0.1	CH_2N^+
27	-	$\text{C}_2\text{H}_3^{+a}$
19	13.1 ± 0.1	H_3O^+
18	-	H_2O^+ e/ou NH_4^+

^a Estes fragmentos não podem ser corroborados na α -valina-d₃.

em 13.45 ± 0.10 eV. A partir de 17.2 ± 0.10 eV o cenário já é completamente adverso daquele original a 12.00 eV, a ordem crescente das intensidades atinge a configuração 57, 55, 56, 58. Podemos observar que os íons 55 e 56 são de uma família, e os 57 e 58 são de outra. Até 14.00 eV o íon de maior razão $m/q = 58$ tem maior produção, e com o aumento da energia do fóton, mais energia é entregue a molécula, retirando com mais facilidade um hidrogênio, favorecendo assim a produção do íon 57.

Na figura 5.14, verificamos um comportamento interessante, na região em torno de 13.00 eV, três curvas de PIY se cruzam mudando sua configuração inicial, fazendo com que os íons 46, 43 e 44 invertam seu comportamento para 44, 43 e 46 em ordem crescente de intensidades. Outro íon que cresce rapidamente e que conseguimos identificar seu potencial de surgimento foi o íon 41 (*Vide tabela 5.3*), que na região de energia estudada, cresce e tende a igualar sua intensidade de produção com o íon 44.

Das figuras 5.15 e 5.17, pode-se discutir o comportamento dos íons 28 e 29 com mais detalhes. Assinalados como sendo os fragmentos NHCH^+ e NH_2CH^+ respectivamente, podemos observar que eles possuem o mesmo comportamento em toda faixa de energia estudada. Como era de se esperar, obtivemos os potenciais de surgimento de ambos (*Vide tabela 5.3*). O fragmento 30, NH_2CH_2^+ , que também faz parte desta família de fragmentos, no entanto, tem seu potencial de surgimento inferior a 11.20 eV.

Na figura 5.18, podemos observar o comportamento dos íons 55 e 56, C_4H_7^+ e C_4H_8^+ , respectivamente. O potencial de surgimento observado para os dois íons é de (11.9 ± 0.1) eV. A partir de (13.0 ± 0.1) eV a intensidade do íon 55 supera a de 56, o que parece razoável, já que, pelo mesmo motivo alegado para os fragmentos 57 e 58, uma maior energia de fóton arranca com mais facilidade um outro hidrogênio, favorecendo uma maior produção do íon 55.

Nosso último grupo, presente na figura 5.16 apresenta os fragmentos 18 e 19. Como já discutido anteriormente, não é possível, neste caso, determinar a contribuição individual dos íons H_2O^+ e NH_4^+ no pico 18. Além disso, não podemos

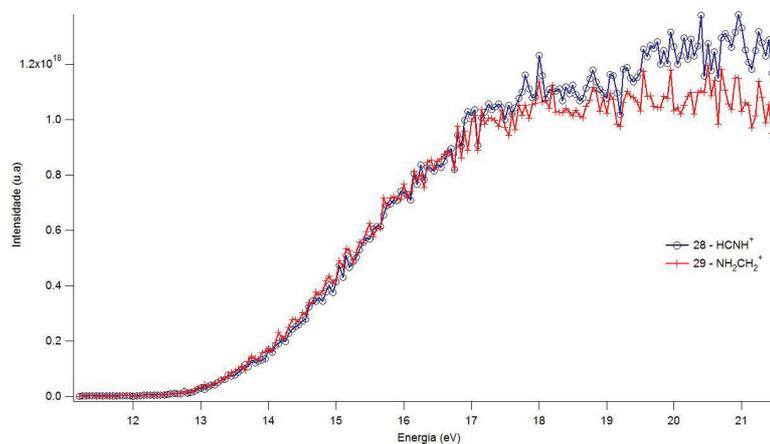


Figura 5.17: Fragmentos 28 e 29.

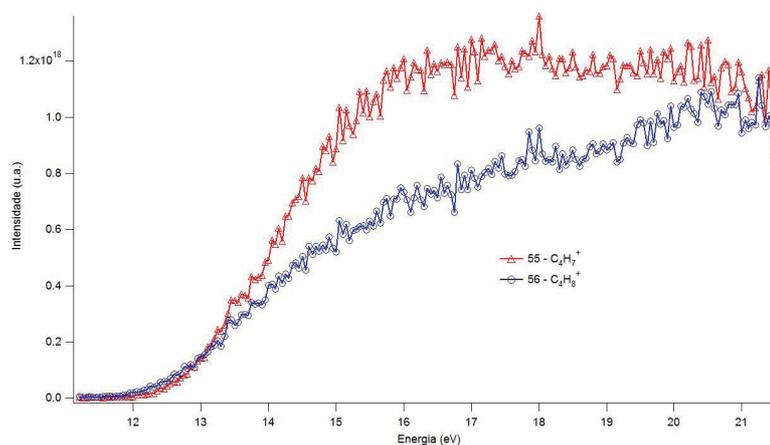


Figura 5.18: Fragmentos 55 e 56.

descartar a contaminação da câmara por água, bem como, a dissociação de fragmentos neutros (H_2O) da molécula de DL-Valina que podem ser ionizados logo após uma primeira fragmentação. Do íon 19 H_3O^+ conseguimos encontrar o seu potencial de surgimento igual a 13.0 ± 0.1 eV como é apresentada na tabela 5.3.

5.4 Espectro de Fotoelétrons

Espectros de fotoelétrons e cálculos teóricos para níveis de valência de vários aminoácidos existem na literatura [15, 31, 53]. No entanto, apenas um único espectro

de fotoelétrons da α -valina de Klasinc [53], tomado a 200°C, está publicado. De fato, nosso espectro de fotoelétrons difere do obtido por Klasinc [53]. Detalhes da nossa montagem experimental são descritas na seção 3.1.3.

Na figura 5.19(a) apresentamos o espectro de fotoelétrons da valina obtido pelo analisador de elétrons ScientaR4000 tomado em 14 horas de aquisição. No gráfico, está representada a energia de ligação em eV, pela intensidade dos fotoelétrons em unidades arbitrárias (u.a.). É possível observar claramente cinco estruturas neste espectro. A posição delas foi determinada com um ajuste de gaussianas para os picos, figura 5.20. Cabe ressaltar que não estamos levando em conta a real intensidade deles, mas essa é uma boa aproximação para determinar as energias dos máximos dos picos nas cinco estruturas indentificadas no espectro. Na figura 5.19(b) mostramos a convolução do espectro teórico, obtido com OVGf em 3ª ordem e conjunto de bases aug-cc-pVDZ, obtidos na colaboração com o grupo de simulação e modelagem molecular da Universidade São Paulo. A Valina ($C_5H_{11}NO_2$) teve sua geometria otimizada pela base MP2/aug-cc-pVDZ, usando 64 elétrons, 32 orbitais, 24 orbitais de valência, sendo que 16 deles tinham energia inferior a 20eV. Resultados para os potenciais de ionização (inferiores a 20eV) para os 16 orbitais ocupados de mais alta valência são apresentados pelo grupo, via Teorema de Koopmans e *Outer-Valence-Green-Functions*-(OVGF) em 2ª e 3ª ordem (B.1). A descrição completa destes dados encontra-se no Apêndice B.

O espectro teórico descreve bem o espectro experimental, figura 5.19. Indicamos as energias dos sete primeiros orbitais obtidos por meio da simulação teórica no espectro experimental. Nosso objetivo é tentar relacionar os potenciais de surgimento e os canais de dissociação obtidos na seção 5.3, com as energia dos orbitais de valência. Com base no ajuste, figura 5.20, o primeiro pico do espectro pode ser identificado ao orbital HOMO. No espectro experimental ele possui energia de ligação 9.76 ± 0.01 eV. O orbital HOMO-1 aparece no espectro com energia de 10.69 ± 0.01 eV. Ambos são muito próximos dos valores preditos teoricamente, figura 5.19a. Por volta de 11.0 eV uma estrutura semelhante a um ombro aparece no gráfico ex-

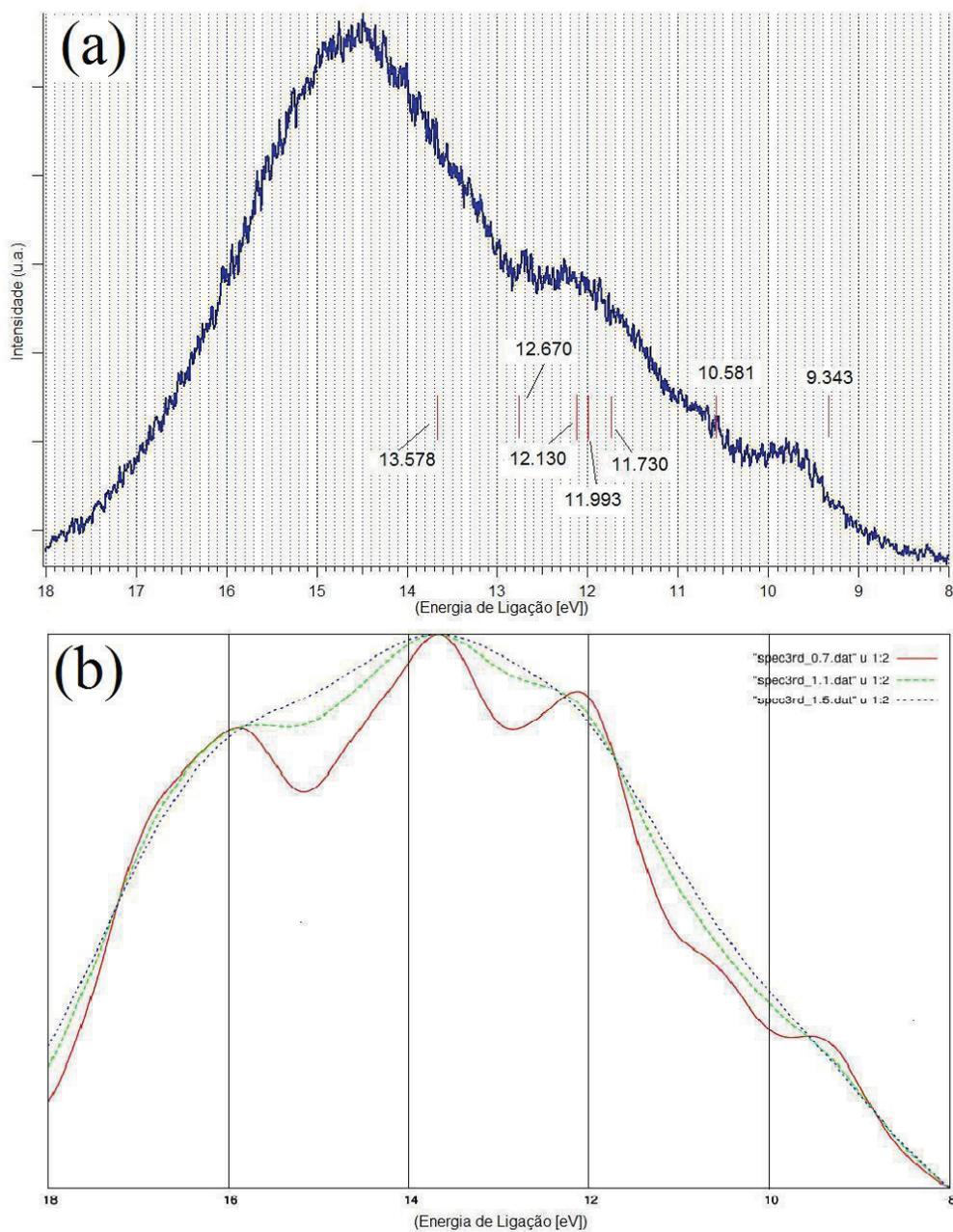


Figura 5.19: (a) Espectro de fotoelétrons da DL-Valina. (b) Convolução do espectro teórico obtido dos dados teóricos obtidos com OVGf em 3^a ordem. No gráfico experimental (a) estão indicados os 5 primeiros orbitais ocupados mais externos (HOMO), obtidos com OVGf em 3^a ordem.

Tabela 5.4: Potencial de Ionização (eV) para os sete orbitais ocupados de mais alta valência e intensidade de transição (PS) entre parênteses. Calculados por: Teorema de Koopmans (KT) na segunda coluna, Outer-Valence-Green-Functions (OVGF) em 2ª ordem na terceira coluna e OVGF em 3ª ordem na quarta coluna (**Apêndice B**).

Orbital molecular	KT	2ª Ordem (PS)	3ª Ordem (PS)
HOMO	-10.750	-8.588(0.877)	-9.343(0.901)
HOMO-1	-12.250	-9.572(0.865)	-10.581(0.896)
HOMO-2	-12.932	-11.167(0.886)	-11.730(0.902)
HOMO-3	-13.225	-11.359(0.881)	-11.993(0.899)
HOMO-4	-13.442	-11.478(0.881)	-12.130(0.901)
HOMO-5	-14.042	-12.077(0.884)	-12.670(0.902)
HOMO-6	-14.479	-13.297(0.902)	-13.578(0.909)

perimental, tendo seu máximo em 12.03 ± 0.01 eV. Essa estrutura não permite a diferenciação entre os diferentes orbitais. Em 13.34 ± 0.02 eV temos um máximo para a quarta estrutura, finalmente, em 14.4 ± 0.7 eV temos o maior pico, que também engloba um grande conjunto de orbitais (Apêndice B).

Os dois primeiros orbitais, HOMO e HOMO-1, estão distribuídos em torno do radical carboxila COOH (figura 5.21). O pico 72^+ é fruto da perda simples do COOH, e além disso, é o pico mais intenso no espectro de massas. É provável que o fotoelétron ejetado do orbital HOMO leve a molécula de valina para um estado dissociativo. Na seção 5.2, mostramos que não detectamos o pico 117^+ em nosso espectro de tempo de vôo concluindo que este pico se fragmentava antes que ele pudesse ser detectado pelo TOF, ou ainda, que este pico tenha uma contribuição tão pequena que não seja detectada devido a baixa eficiência do nosso TOF para massas maiores. O processo de relaxação da molécula de Valina, $117^+ \rightarrow 72^+ + \text{COOH}$ é tão rápido que a produção do pico pai é muito pequena. Há uma grande probabilidade que a vacância deixada por este fotoelétron (HOMO) seja a responsável pela abertura deste canal dissociativo. Com os dados do potencial de surgimento do íon 72^+

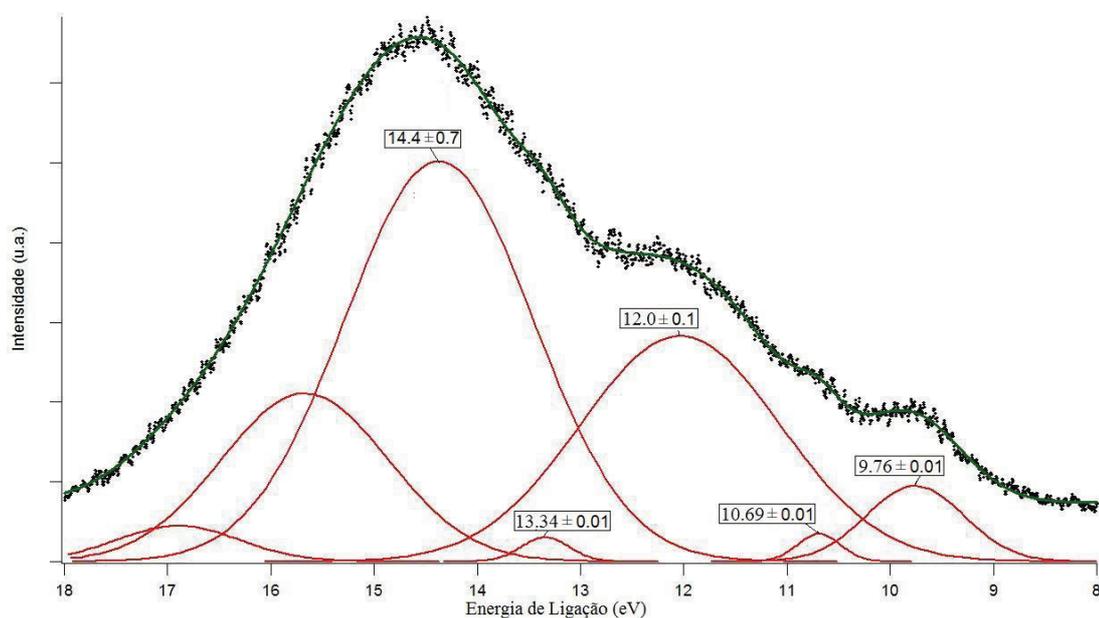


Figura 5.20: Ajuste para a determinação das cinco estruturas presentes no espectro.

poderíamos ser mais precisos nesta afirmação.

Ainda no apêndice B, são apresentadas as figuras tridimensionais das distribuições eletrônicas dos 9 primeiros orbitais ocupados de mais alta valência, obtidas pelo método (OVGF) em 3^a ordem. Na figura 5.21, podemos observar que o orbital HOMO-2 é do tipo π , um orbital comum em ligações duplas, se encontra em torno da ligação dupla entre **C** e **O** na carboxila. Sua energia (11.730)eV é muito próxima da energia do potencial de surgimento do íon 46⁺, (11.8 ± 0.1 eV), que obtivemos no espectro de PIY. Em princípio, não podemos relacionar um processo diretamente ao outro, já que a excitação da molécula pode levar a sua pré-dissociação. Esse fenômeno faz com que obtenhamos um potencial de surgimento mais baixo que o limite de dissociação da molécula.

O orbital HOMO-3 é ligado a amina da Valina, por sua vez, HOMO-4 e HOMO-5 estão relacionados aos radicais metil da molécula. Os fragmentos 55⁺ e 56⁺ diferem apenas por um hidrogênio, e são frutos da perda de dois radicais neutros, $\text{NH}_3 + \text{COOH}$ e $\text{NH}_2 + \text{COOH}$, respectivamente. Seus potenciais de surgimento, no espectro de produção parcial, são de (11.9 ± 0.10)eV. Eles devem estar relacionados

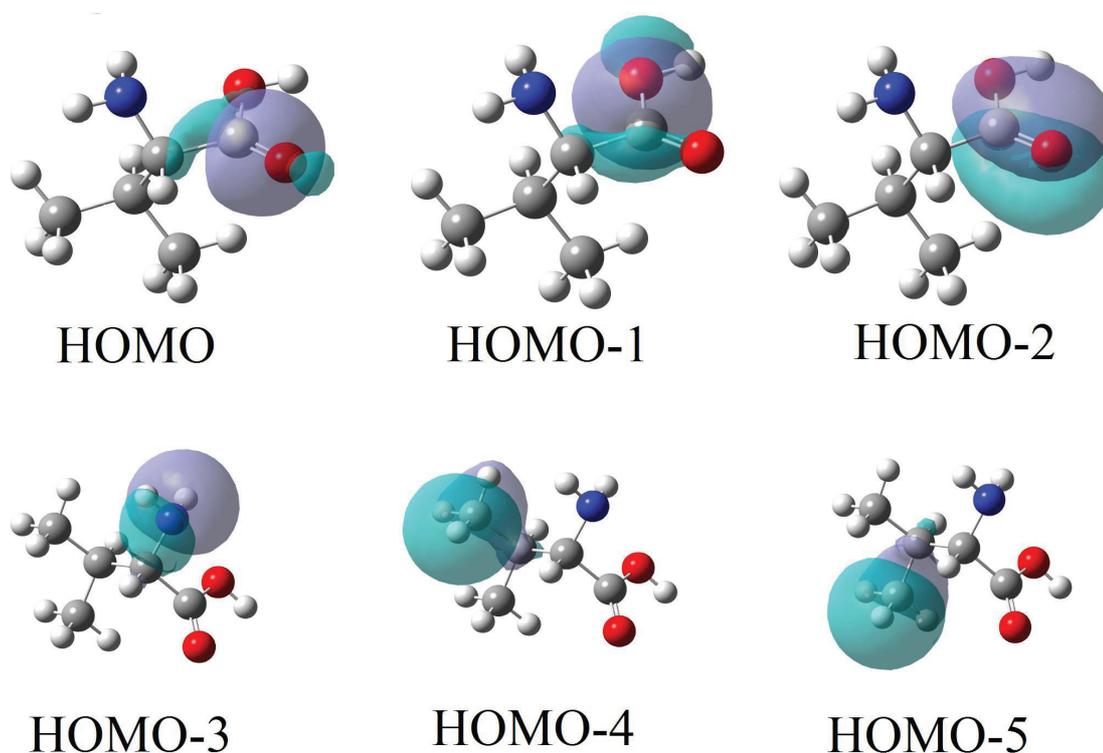


Figura 5.21: Figuras 3D dos seis primeiros orbitais ocupados de mais alta valência. Os outros orbitais podem ser vistos no apêndice B.

à vacância do orbital HOMO-3 (11.993eV) que está distribuído em torno da amina. Ao remover o elétron do orbital HOMO-3 a dissociação ocorrerá produzindo o íon, um radical neutro amônia/amina e outro ácido carboxílico. Os dois fragmentos 28^+ e 29^+ , com potenciais de surgimento iguais a 12.5 ± 0.1 eV, e o fragmento 42^+ com potencial de surgimento igual a 12.3 ± 0.1 eV têm energias próximas às dos orbitais HOMO-4 e HOMO-5, no entanto, carecemos de meios mais precisos para fazermos uma relação direta entre a energia do fotoelétron ejetado e a energia de dissociação (PS).

Para obter outros potenciais de surgimento, e por sua vez, uma melhora na análise deste espectro, a linha TGM poderia receber uma nova grade de difração para produzir fótons com energias mais baixas, da ordem de 6eV. Um outro filtro de harmônicos seria necessário, já que no caso de uma linha com energia mínima de

6eV, os primeiros harmônicos em 12eV e 18eV não seriam atenuados pelo filtro de neônio. Novos dados poderiam contribuir substancialmente para a análises complementares as que foram realizadas aqui, inclusive, para a determinação do potencial de surgimento dos outros picos, como o 72^+ .

Medidas de coincidência entre fotoelétron-íon, concomitantemente à análise da energia cinética desses elétrons ejetados, também pode complementar e verificar nossas hipóteses apresentadas em relação à dissociação e às energias dos orbitais.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

Nesta dissertação analisamos o α -aminoácido DL-Valina em fase gasosa, por espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia de massas por tempo de voo. Também fazemos um estudo criterioso da degradação térmica deste aminoácido para verificar em que ponto a mesma ocorria.

Quanto à degradação termicamente induzida, o aminoácido foi sublimado no forno num regime de lento aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$), e com um espectrômetro do tipo quadrupolo, observamos os espectros desde baixas temperaturas (50°C), até o limite superior de 144°C . Normalizamos os espectros pela pressão da câmara e identificamos o surgimento de dois picos adicionais, 50 e 81, no espectros de massas em 144°C , que indicam a degradação termicamente induzida do aminoácido. Adicionalmente a este estudo, analisamos a evolução das intensidades relativas dos picos em função da temperatura do forno para determinar a temperatura de degradação do aminoácido, ou seja, a partir de qual temperatura um determinado fragmento específico tem sua produção favorecida pelo efeito térmico. Observamos que por volta de 100°C as intensidades de vários fragmentos começam a crescer de maneira rápida, especialmente dos fragmentos hidrocarbonetos da valina, que se mostraram como um bom parâmetro de monitoramento da degradação. No caso específico do fragmento $44\text{-C}_3\text{H}_8^+$, houve um crescimento de 266% entre 94°C e 144°C . Efetuamos este mesmo estudo usando o TOF e chegamos as mesmas conclusões obtidas

com o quadrupolo. Pelos resultados do TOF identificamos a mesma temperatura de degradação, por volta de 100°C, temperatura bem próxima da obtida anteriormente. No caso da Valina, o quadrupolo mostrou-se um bom parâmetro para monitorar a degradação quando comparamos nossos resultados com os do TOF. Levando em conta estes resultados, efetuamos todas as nossas medidas com temperaturas inferiores a 100°C para evitarmos as contribuições dos efeitos de degradação térmica.

A partir da técnica de coincidências (PEPICO) acoplada à espectroscopia de massas por tempo de voo, contruímos as curvas de produção parcial de íons (PIY) dos fragmentos da DL-Valina. O método utilizado para calcular os pontos da curva de PIY foi diferente do utilizado em experimentos anteriores. No novo método, todos os picos foram ajustados por gaussianas com o auxílio do pacote *Multi-Peak Fitting* do programa **IgorPro4.0** [58]. Esse procedimento permitiu separar as contribuições individuais de picos superpostos no espectro de tempo de voo e sobrepor os trechos da curva de PIY que são tomados individualmente. Por inspeção, verificamos que a largura dos picos não variava significativamente para diferentes energias de fóton, deste modo, assumimos uma largura constante em nossos cálculos. Um próximo passo será tentar produzir estes espectros para outras amostras, levando-se em conta a variação da largura dos picos para diferentes energias de fóton, já que este parâmetro é importante na determinação da energia adiabática liberada na dissociação (KER).

Observamos que todos os fragmentos da DL-Valina gerados na região de (11.2-21.5)eV são fruto de ionizações simples. Vários dos íons observados são produzidos por rearranjo molecular com emissão de um ou mais fragmentos neutros. As rotas de fragmentação do aminoácido foram discutidas e comparadas com os diversos artigos publicados sobre esse assunto [54, 55, 57]. Dos espectros de PIY, conseguimos identificar os potenciais de surgimento (PS) de oito fragmentos da DL-Valina. Nenhum deles ainda tinha sido reportado na literatura. Esses potenciais só foram apresentados agora por nosso grupo, pois a linha TGM tinha contribuições de altos harmônicos em seu feixe de fótons. Após a inserção de um filtro que funciona

com inserção de neônio, os altos harmônicos tiveram suas contribuições severamente atenuadas, dando uma excelente confiabilidade nos nossos dados de PS.

A partir dos dados teóricos das energias dos potenciais de ionização da molécula de Valina, produzidos pelo grupo de Simulação e Modelagem Molecular da Universidade de São Paulo, analisamos um espectro de fotoelétrons da DL-Valina diferente do único espectro de fotoelétrons publicado na literatura por Klasinc [53]. Os potenciais de ionização calculados pelo método OVGf (*Outer-Valence-Green-Functions*) dos 16 primeiros orbitais em ordem crescente de energia de ligação foram apresentados e utilizados para analisar as estruturas do espectro de fotoelétrons. Identificamos cinco estruturas bem definidas neste espectro, e fornecemos a energia dos dois primeiros orbitais mais externos HOMO e HOMO-1 iguais a 9.76 e 10.76 eV, respectivamente. Esses resultados concordam muito bem com os resultados teóricos. Discutimos a possível abertura de canais de dissociação quando arrancamos os elétrons destes orbitais, no entanto, não podemos desprezar as contribuições de fenômenos de pré-dissociação nesta molécula, pois carecemos em algum caso de meios mais precisos para relacionar as energias dos orbitais com o potencial de surgimento dos fragmentos. Medidas de coincidência entre fotoelétron-íon, concomitantemente à análise da energia cinética desses elétrons ejetados, pode complementar e solucionar alguns destes questionamentos.

Anexo A

Rotina para tratamento de dados

Cada ponto da curva de Produção Parcial de Íons-*Partion Ion Yield* (PIY) representa a área relativa de um determinado pico no espectro de massas, para uma energia fixa de fóton. A forma como se calcula esta área é importantíssima para a acurácia e confiabilidade dos dados, já que podemos ter picos superpostos que contém contribuições de dois ou mais fragmentos. O método de cálculo utilizado pelo grupo funciona muito bem para descrever as curvas de PIY de picos que não têm superposições para um dado fragmento detectado, mas não funciona bem no presente caso.

No método anterior, escolhiam-se as entradas de tempo inicial (*start*) e final (*stop*), ou seja, a janela de tempo que definia o tempo de vôo do fragmento detectado pelo discriminador de íons e assim, por meio de uma soma de retângulos (soma de Riemann), era determinada a área aproximada do pico. Finalmente, para que um ponto da curva de PIY fosse obtido, normalizava-se esta área pelo tempo de aquisição de dados, pressão na câmara e intensidade do fluxo de fótons (medida através da corrente no fotodiodo no final da linha de luz). Esse procedimento é impreciso em janelas de tempo que contenham contribuição de outros fragmentos (superposição dos picos), já que não é possível determinar o *start/stop*.

Uma alternativa viável, testada e empregada nos presentes conjuntos de

dados da DL-Valina, é mudar o modo de cálculo para esta área. De um modo geral, podemos admitir que a forma de um pico estável no espectro de tempo de vôo pode ser aproximada por uma gaussiana. Caso um ou mais picos estejam superpostos, sem entretanto, superporem suas amplitudes máximas, a área sob esta curva pode ser dada por:

$$A = I_{max}\sigma\sqrt{\pi}, \quad (\text{A.1})$$

que é a área de uma gaussiana, sendo I_{max} a amplitude máxima do pico e σ a largura da gaussiana tomada à meia altura (FWHM). Assumimos que σ não mude durante o experimento. Essa hipótese foi testada por inspeção, no caso específico da Valina, analisando os espectros de TOF e ajustando gaussianas aos picos. Notamos que a largura dos picos permanecia praticamente a mesma na faixa de energia estudada (11.2-21.5 eV). Com base nestas condições, apresentamos um tutorial usando o programa Igor Pro 4.09A [58], no qual podemos empregar o método para construir as curvas de PIY desejadas.

- (a) Primeiramente, use um espectro de TOF onde você possa identificar todos os picos desejados (espectro para energias mais altas) e, por exemplo, usando o pacote *Multi-Peak Fitting* do programa Igor Pro 4.09A [58], ajuste todos os picos desejados com gaussianas.
- (b) Crie uma *wave*¹ no *experiment*² chamada **Width**, em cada linha desta *wave* coloque a largura da gaussiana σ ajustada para cada fragmento no procedimento anterior. Ou seja, linha $0 \rightarrow \sigma$ do fragment1, linha $1 \rightarrow \sigma$ do fragment2, e assim por diante. A *wave* “Width” deve estar salva na pasta **root**.
- (c) Na *procedure*³, o *start* e o *stop* dos fragmentos⁴ devem ser escolhidos para que o valor máximo do pico esteja entre eles. Não é necessário um intervalo grande

¹Coluna arquivo.

²Arquivo do IgorPro 4.09A. que contém procedures, waves, gráficos, tabelas, etc.

³Rotina.

⁴Janela de tempo de vôo.

que cubra todo o pico, basta colocar o intervalo em que I_{max} se encontra.

- (d) Selecione um determinado número de intervalos no seu espectro de TOF em que não se observam picos, para determinar o *background*. O padrão desta *procedure* são 5, entretanto, você pode modificá-la colocando mais ou menos intervalos. Coloque na linha do programa referente ao *background* os *start's* e *stop's* de cada intervalo antes de rodar a rotina "*PIY fragments*".
- (e) No trecho da *procedure* em que realiza o cálculo da área, não se esqueça de dividir a área pelo tempo de aquisição de seus dados. Assim, o denominador na expressão deve ser igual a $\$l_Pressure*\$l_PhotoCurrent*(\mathbf{tempo})$.

Abaixo a estrutura geral da *procedure*, utilizada nos espectros, é apresentada:

Um próximo passo será tentar produzir estes espectros para outras amostras, levando-se em conta a variação da largura dos picos para diferentes energias de fóton, já que este parâmetro é importante na determinação da energia adiabática liberada na dissociação (KER).

```

Proc PartialIonYield()
Variable i, j, k, z, maxVal, diferenca, Back_media
String l_TempString, l_wave, l_TempStart, l_TempStop, l_Pressure, l_PhotoCurrent, Width_Peak

```

```

j = 1

```

```

Do

```

```

    i = 0

```

```

    Do

```

```

        l_TempString="root:Elaborate_PhotonScan_Data:MonoEnergyIndex"+num2str(i)+":TOF"
        l_TempStart="root:Fragment_Def:Fragment"+num2str(j)+":Start"
        l_TempStop="root:Fragment_Def:Fragment"+num2str(j)+":Stop"
        l_wave="root:Elaborate_PhotonScan_Data:yieldfragment"+num2str(j)
        l_Pressure="root:Elaborate_PhotonScan_Data:Pressure"
        l_PhotoCurrent="root:Elaborate_PhotonScan_Data:PhotoDiode_Current"
        Width_Peak="root:Width"

```

```

        k=l_TempStart          //Start do j-ésimo fragmento
        z = j -1              //Linha da wave Width que define a largura do j-ésimo pico
        maxVal=0

```

```

        //*****
        // Média do Background - Coloque aqui o start e stop de cada trecho escolhido como Background
        //*****
        Back_media=(mean(l_TempString, 453, 1443)+mean(l_TempString, 1747, 1971)+mean(l_TempString, 2203, 2349)
            +mean(l_TempString, 2710, 2778)+mean(l_TempString, 3038, 3201))/5

```

```

        //*****
        // Laço que encontra o valor máximo no pico
        //*****

```

```

    Do

```

```

        if (maxVal < l_TempString [k])
            maxVal = l_TempString [k];
        endif

```

```

        k+=1
        while (k <= l_TempStop)

```

```

            //*****

```

```

            diferenca=maxVal-Back_media

```

```

            Make/O/N=(root:Mono_Parameters:PS_index) l_wave

```

```

            //*****
            // Área do pico normalizada e sem background.
            //*****
            l_wave[i]=($Width_Peak[z]*(maxVal-Back_media)*sqrt(Pi))/(l_Pressure*l_PhotoCurrent)
            //*****

```

```

            i += 1

```

```

        while (i < root:Mono_Parameters:PS_index)

```

```

            Display l_wave vs root:Elaborate_PhotonScan_Data:PhotonEnergy
            j += 1

```

```

    while (j <= 4)

```

```

end

```

Anexo B

Dados teóricos

Conjunto de dados teóricos produzidos pelo aluno de Pós-Doutorado Ednilson Orestes do grupo do Prof. Sylvio Canuto USP/SP. A descrição do método computacional pode ser encontrado em Cederbaum [59], Zakrzewski *et al.* [60], Niessen *et al.* [61]. O software utilizado foi o **Gaussian 03 v. E01** [63].

VALINA (C₅O₂N₁H₁₁)

- **Otimização da Geometria:MP2/aug-cc-pVDZ**
- **Nº de elétrons:64**
- **Nº de orbitais:32**
- **Nº de orbitais de valência:24**
- **Nº de orbitais de valência com energia menor que 20 eV:16**

A partir da figura B.3 estão (em duas perspectivas diferentes) as figuras de 9 orbitais moleculares de mais alta valência (de -8 até 14eV - figura B.2) obtidos com OVGf em 3ª ordem.

Tabela B.1: Potencial de Ionização (eV) para os sete orbitais ocupados de mais alta valência e intensidade de transição (*pole strengths* - PS) entre parênteses. Calculados por: Teorema de Koopmans (KT) na segunda coluna, Outer-Valence-Green-Functions (OVGF) em 2^a ordem na terceira coluna e OVGF em 3^a ordem na quarta coluna (**Apêndice B**).

Orbital molecular	KT	2 ^a Ordem (PS)	3 ^a Ordem (PS)
HOMO	-10.750	-8.588(0.877)	-9.343(0.901)
HOMO-1	-12.250	-9.572(0.865)	-10.581(0.896)
HOMO-2	-12.932	-11.167(0.886)	-11.730(0.902)
HOMO-3	-13.225	-11.359(0.881)	-11.993(0.899)
HOMO-4	-13.442	-11.478(0.881)	-12.130(0.901)
HOMO-5	-14.042	-12.077(0.884)	-12.670(0.902)
HOMO-6	-14.479	-12.297(0.902)	-13.578(0.909)
HOMO-7	-14.809	-12.925(0.890)	-13.464(0.906)
HOMO-8	-15.136	-13.378(0.891)	-13.841(0.905)
HOMO-9	-16.013	-13.366(0.868)	-14.331(0.898)
HOMO-10	-16.387	-14.028(0.874)	-14.763(0.897)
HOMO-11	-17.230	-15.096(0.879)	-15.684(0.897)
HOMO-12	-17.485	-15.104(0.872)	-15.843(0.897)
HOMO-13	-17.986	-15.404(0.863)	-16.303(0.892)
HOMO-14	-18.717	-15.767(0.858)	-16.795(0.891)
HOMO-15	-19.374	-15.829(0.847)	-17.116(0.892)

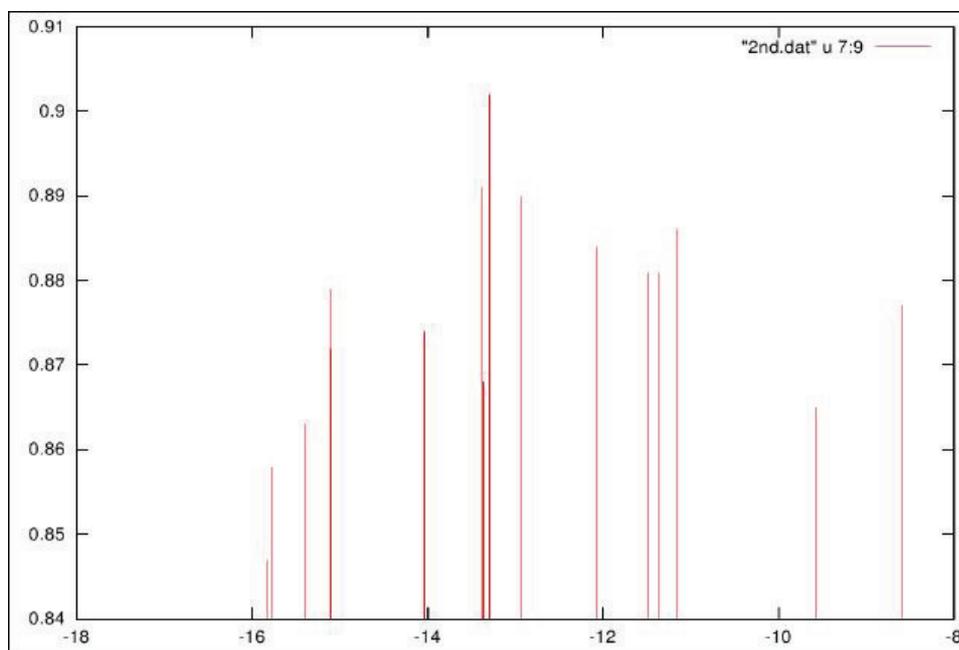


Figura B.1: Espectro teórico da Valina obtido com OVGf em 2^a ordem e conjunto de bases aug-cc-pVDZ.

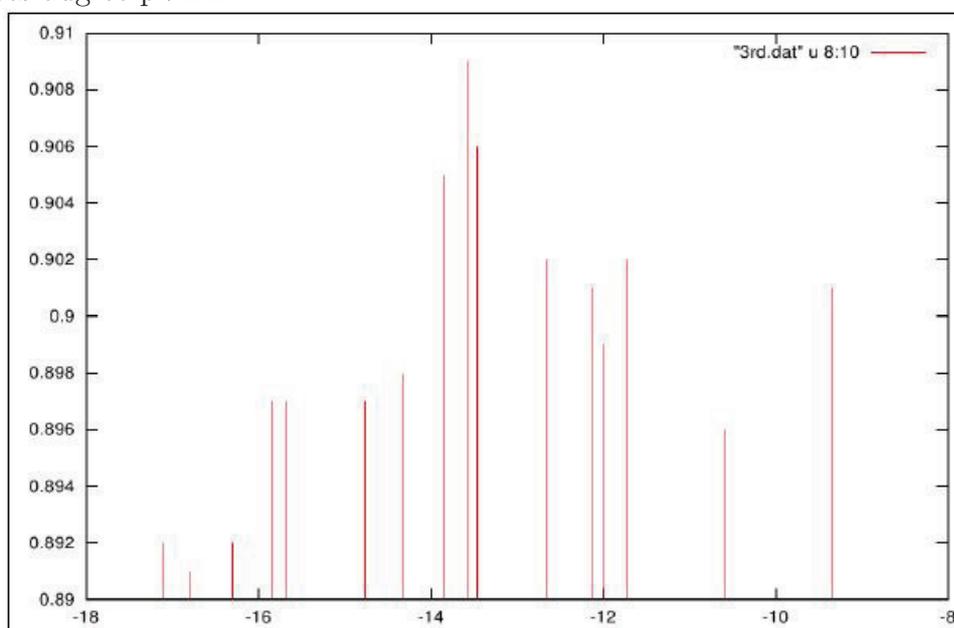


Figura B.2: Espectro teórico da Valina obtido com OVGf em 3^a ordem e conjunto de bases aug-cc-pVDZ.

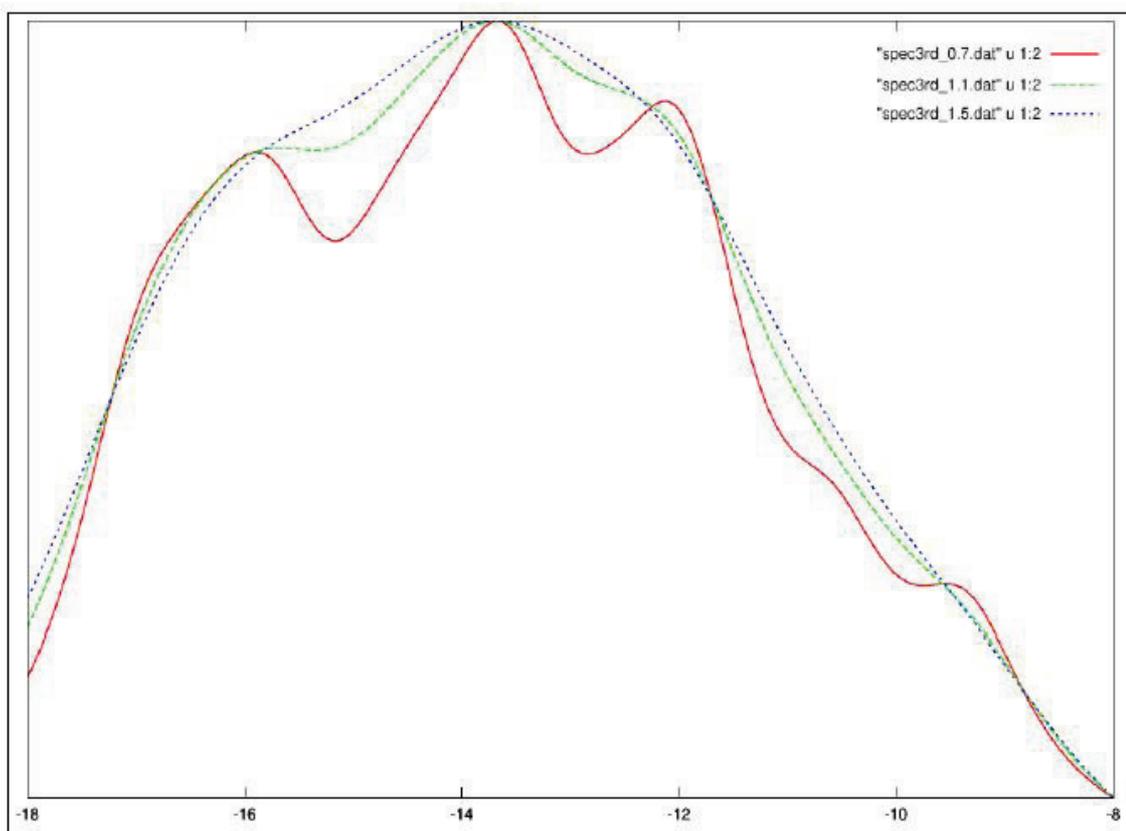


Figura B.3: Convolução do espectro teórico obtido dos dados da figura B.2 (OVGF 3^a ordem).

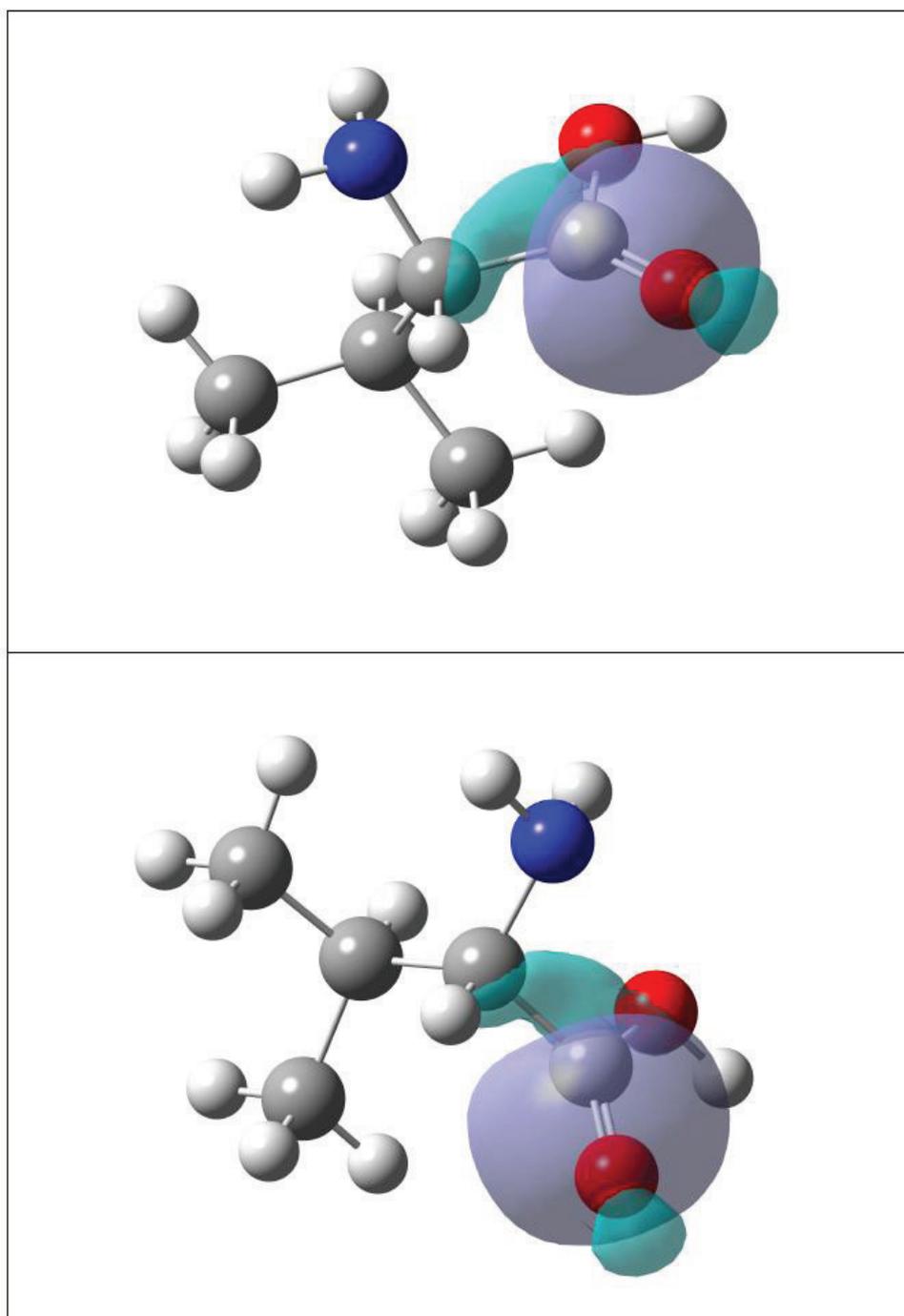


Figura B.4: HOMO em duas perspectivas.

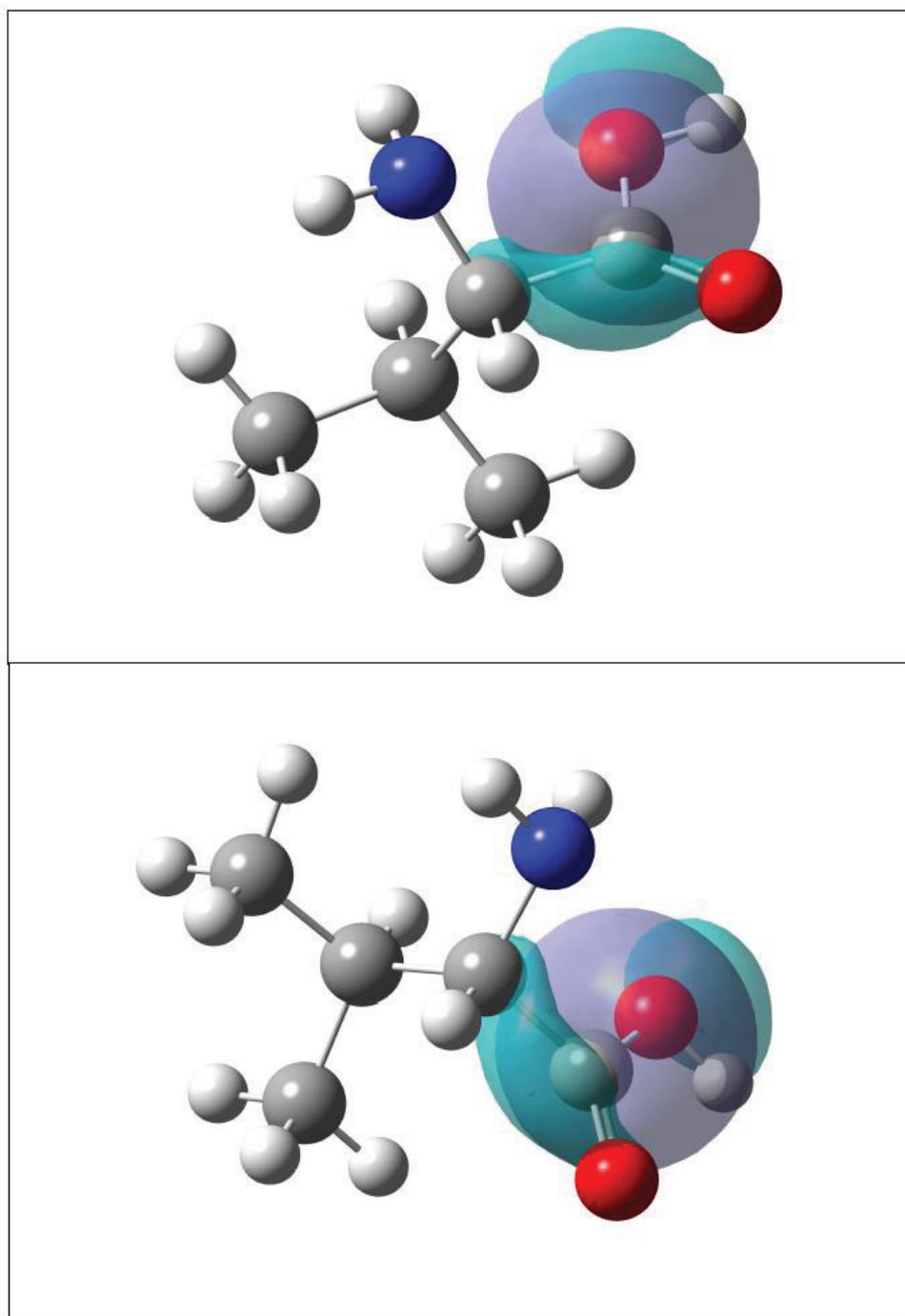


Figura B.5: HOMO-1 em duas perspectivas.

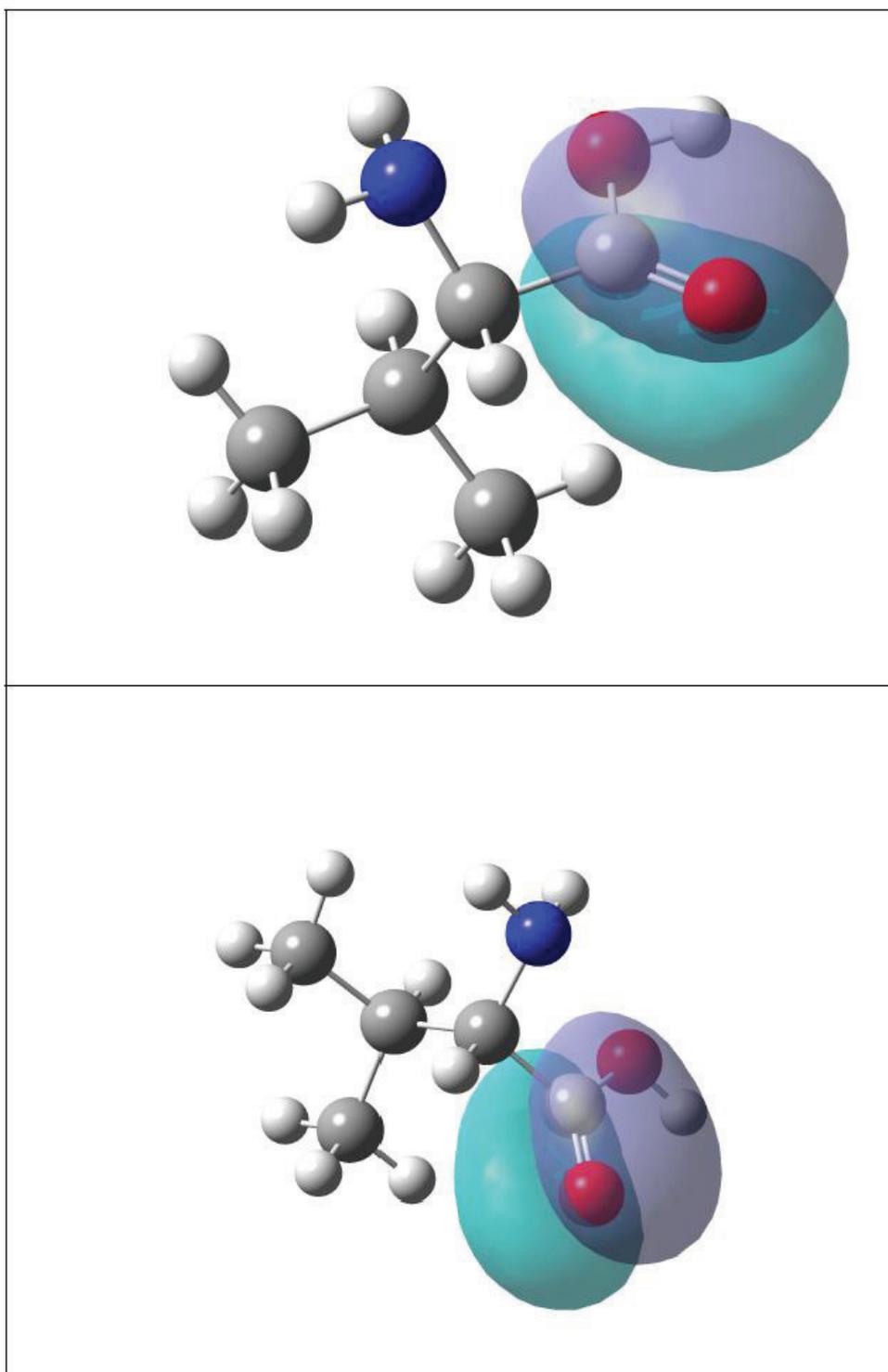


Figura B.6: HOMO-2 em duas perspectivas.

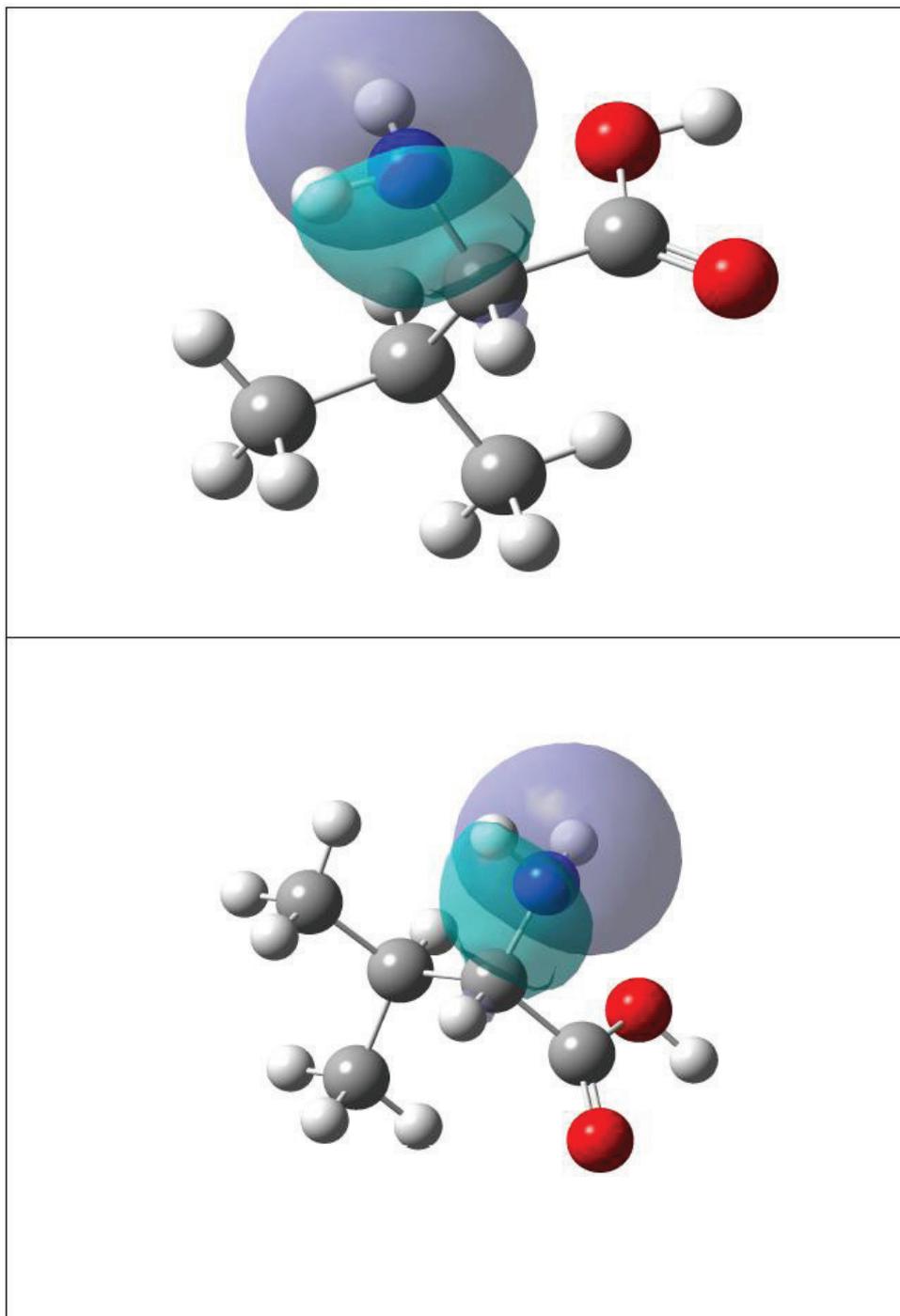


Figura B.7: HOMO-3 em duas perspectivas.

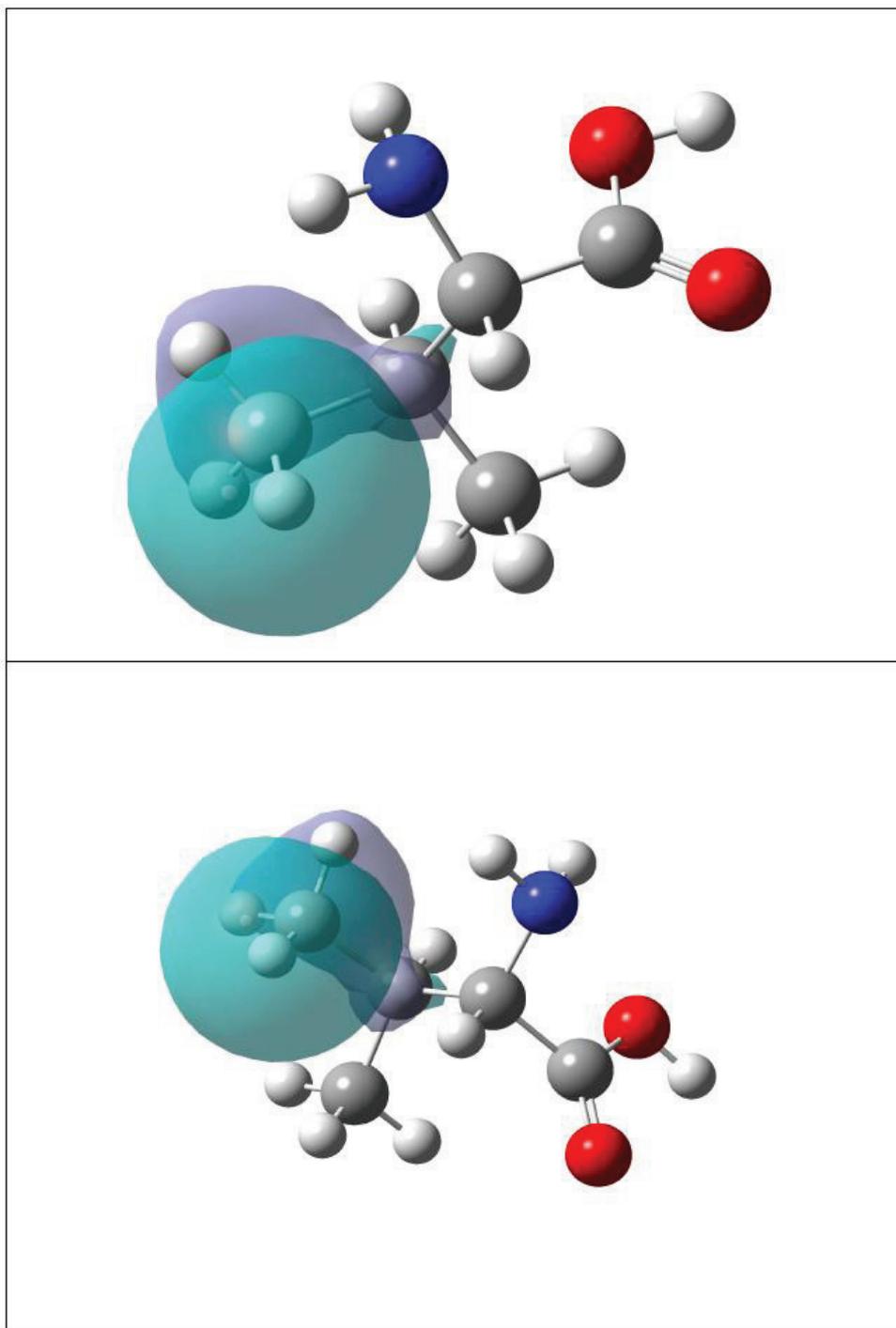


Figura B.8: HOMO-4 em duas perspectivas.

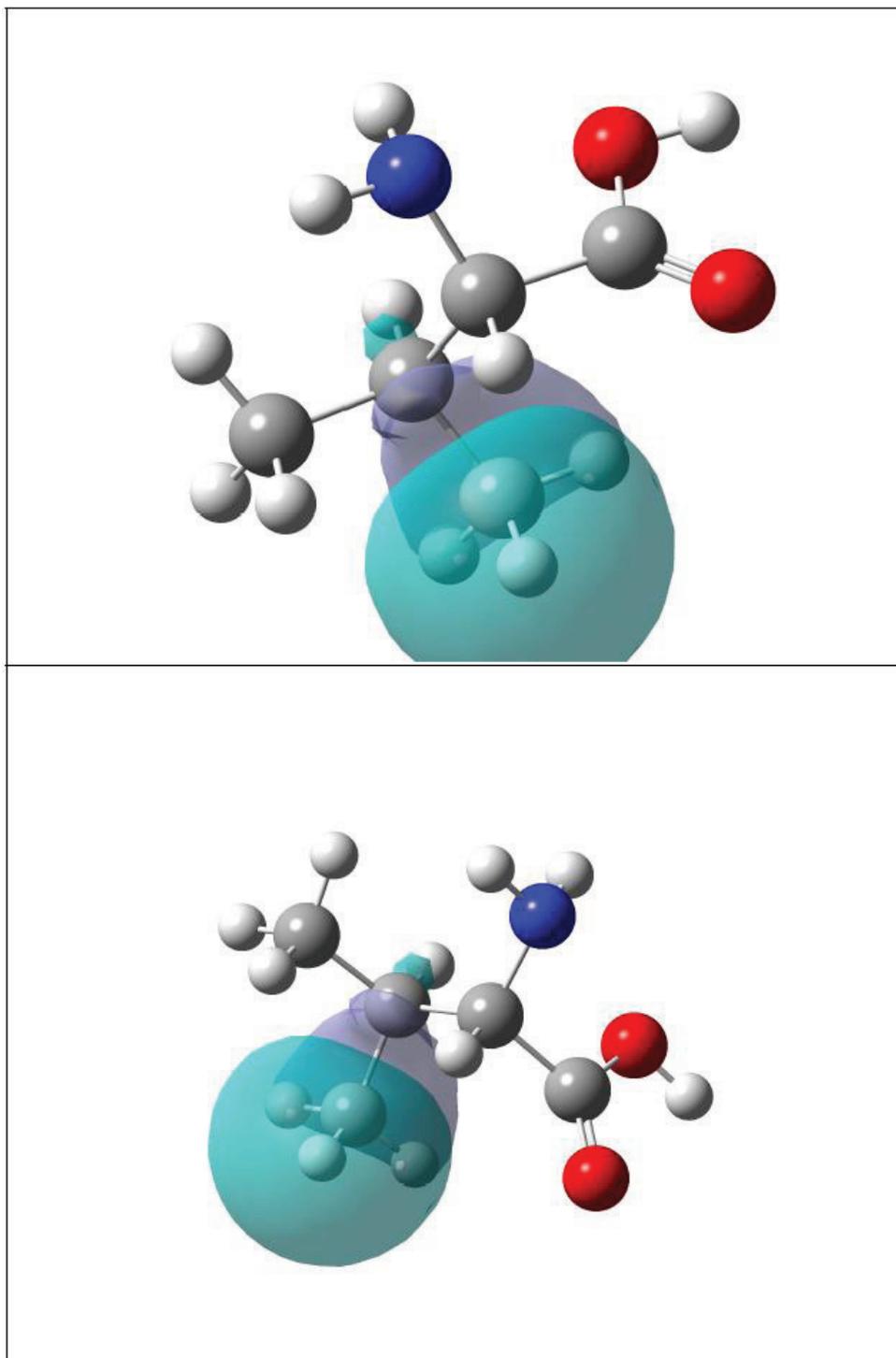


Figura B.9: HOMO-5 em duas perspectivas.

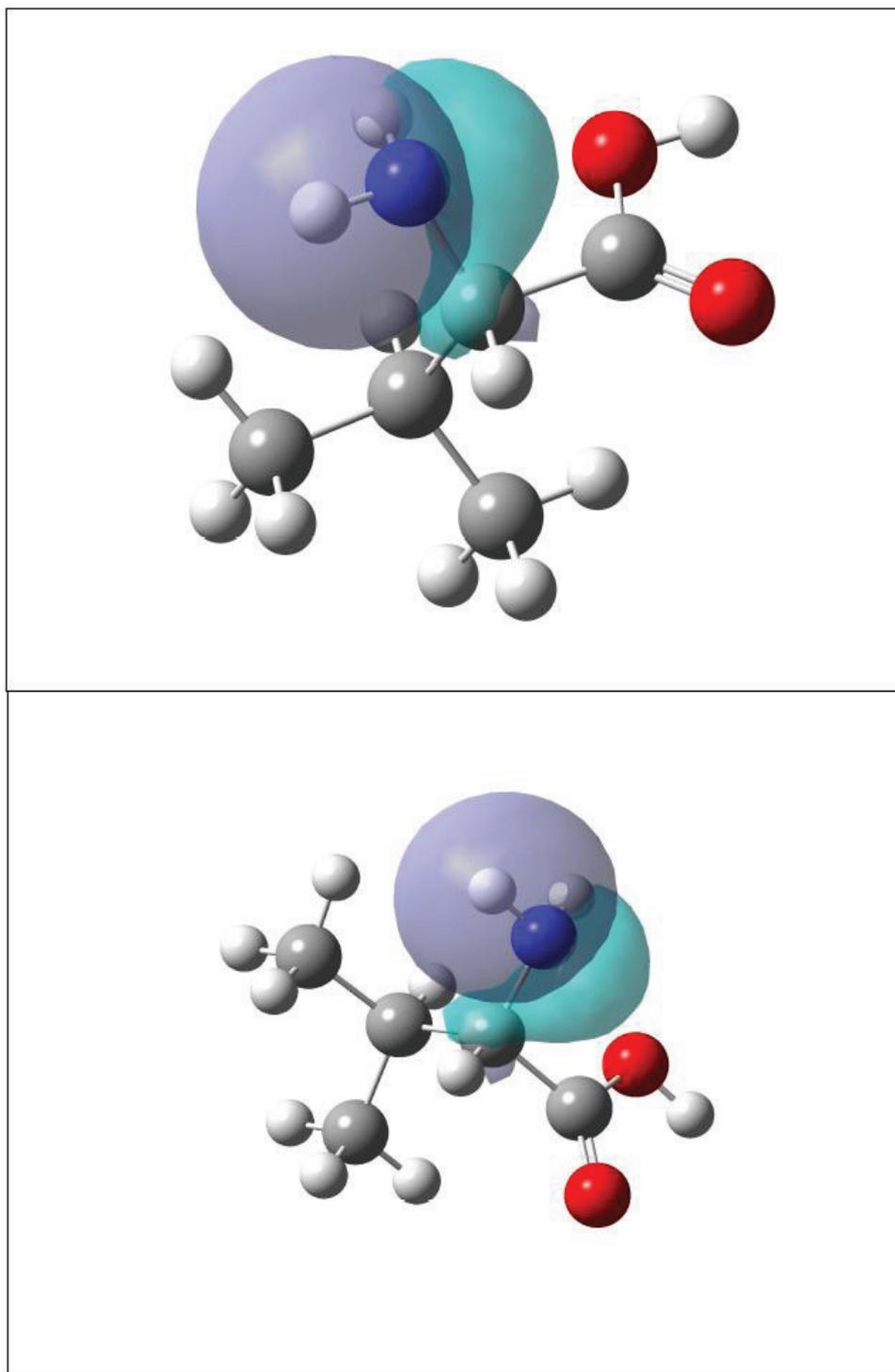


Figura B.10: HOMO-6 em duas perspectivas.

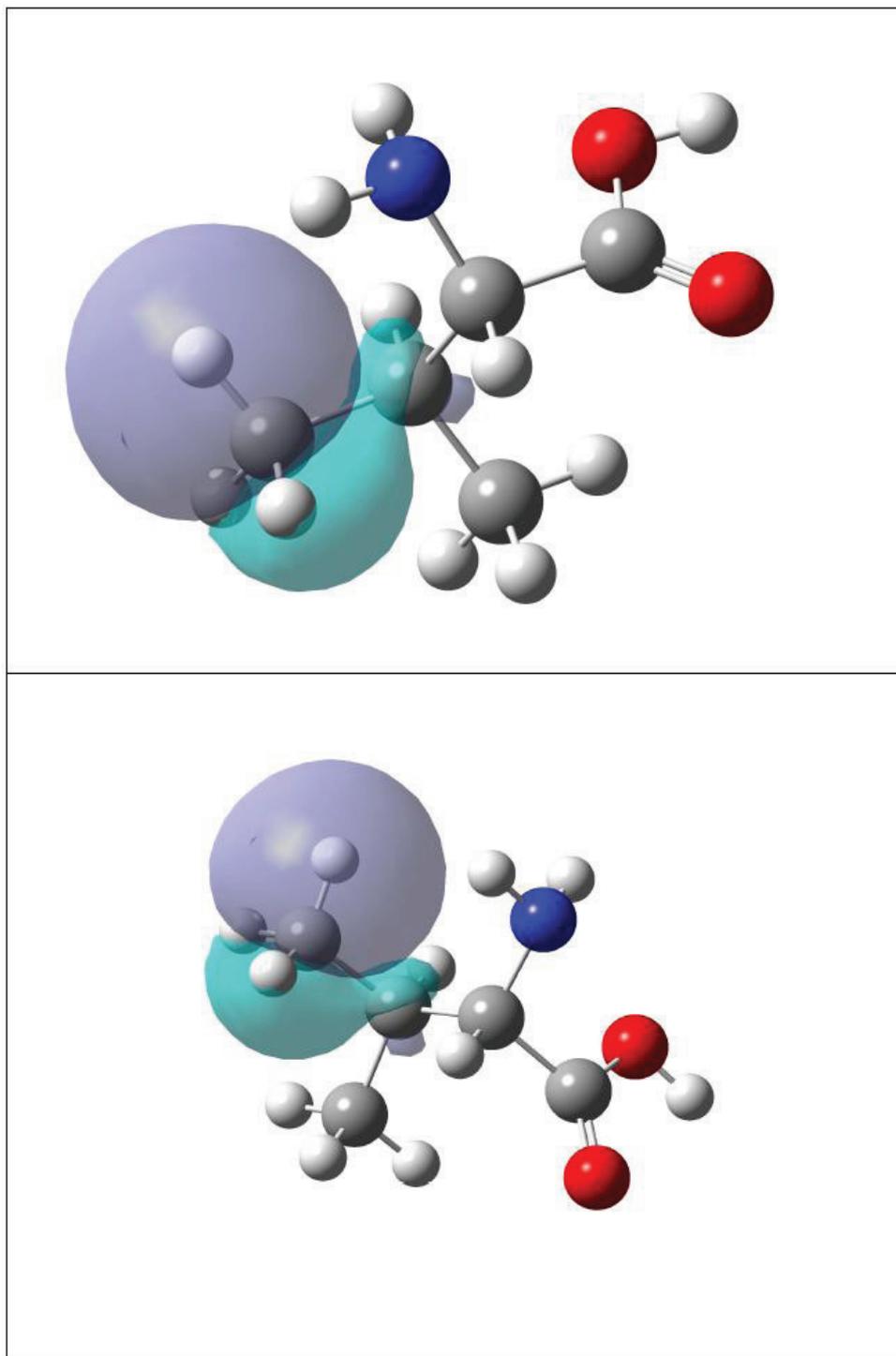


Figura B.11: HOMO-7 em duas perspectivas.

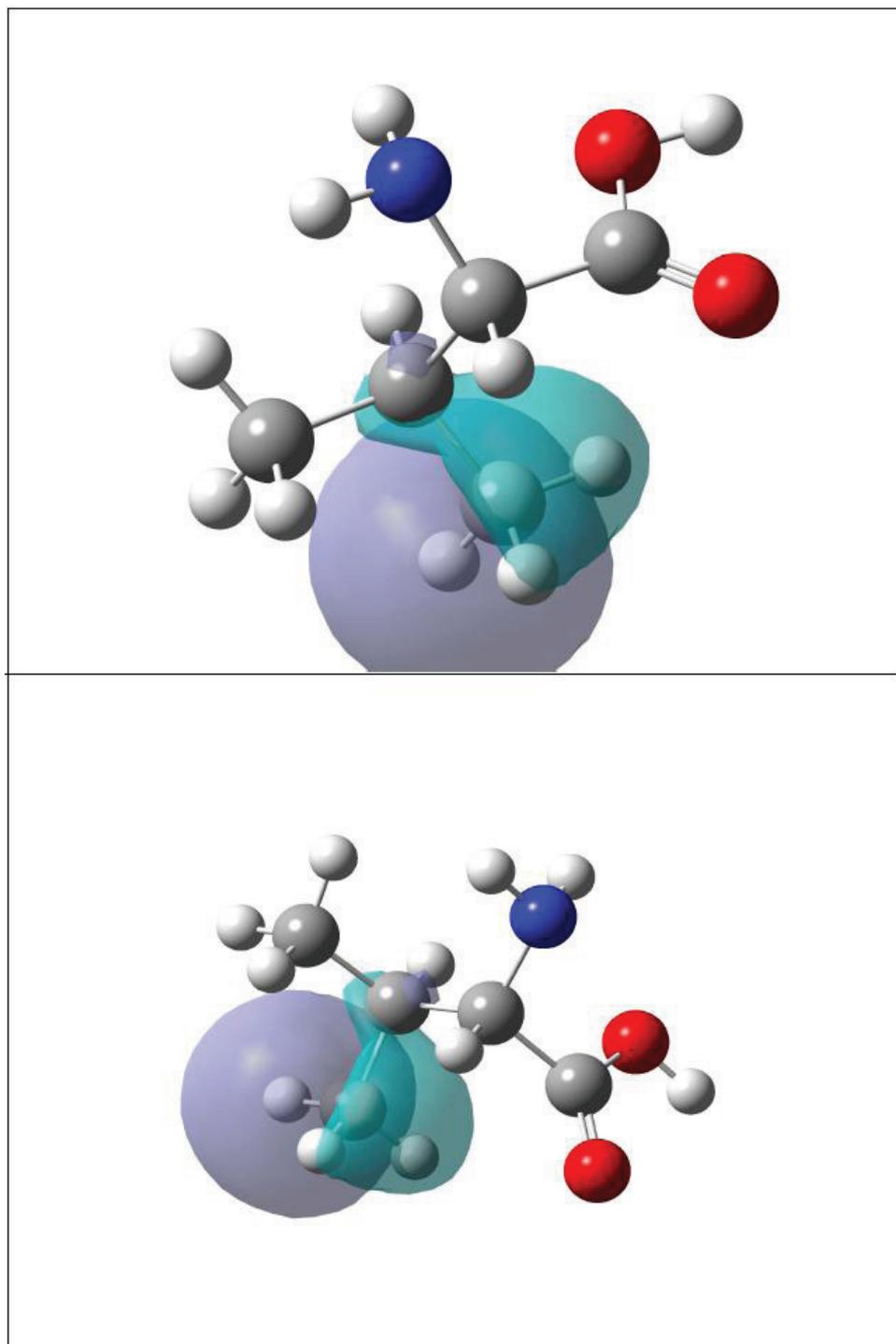


Figura B.12: HOMO-8 em duas perspectivas.

Referências Bibliográficas

- [1] W. Day. **Genesis on Planet Earth** 2nd Edition. Yale University Press.
- [2] A. I. Oparin, *The Origin of Life*. New York: Dover (1952)
- [3] S. L. Miller, *Science* **1953**, 117, 528.
- [4] J. L. Bada, A. Lazcano. *Science* **2003**, 300, 745.
- [5] Z. Martins *et al.* *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, 270, 130-136.
- [6] J. F. Kasting, *Science* **1993**, 259, 920.
- [7] P. Ehrenfreund, S.B. Charnley. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **2000**, 38, 427-483.
- [8] N. Balucani. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 2304-2335.
- [9] A. Brack, *The Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, **1998**.
- [10] T. E. Creighton, *Proteins: structures and molecular properties*, 2nd. Edition. W. H. Freeman and Company - New York, 1993.
- [11] R. R. T. Marinho, A. F. Lago, M. G. P. Homem, L. H. Coutinho, G. G. B. de Souza, A. Naves de Brito. *Chem. Phys.* **2006**, 324, 420-424.
- [12] S. A. Macko and M. H. Engel, *Nature* **1997**, 389, 265-268.
- [13] Cronin, *Science* **1997** 275, 5302, 951-955.

-
- [14] U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer. *Proceedings of the First European Workshop on Exo-Astrobiology, 16 - 19 September 2002, Graz, Austria. Ed.: Huguette Lacoste. ESA SP-518, Noordwijk, Netherlands: ESA Publications Division, p. 25 - 30.*
- [15] P. H. Cannington and Norman S. Ham, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **1979**, 15, 1, 79-82.
- [16] S. Pizzarello, Y. Huang. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 69, No. 3, pp. 599-605, **2005**.
- [17] G. M. M. Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. A. Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg. *Nature*, Vol. 416, pp. 403-406, **2002**.
- [18] N. Budisa, *Engineering the Genetic Code*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA (2006).
- [19] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* 105, 1676 (**1957**).
- [20] E. Sokolowski, C. Nordling and K. Siegbahn, *Ark. Fysik.* 12, 301 (**1957**).
- [21] Turner D.W. and Al-Joboury M.L., *J. Chem. Phys.* 37, 3007 (**1962**).
- [22] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instr.* **26**, 12. (1955).
- [23] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Edition. Oxford University Press, 1998.
- [24] B. Wannberg, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 601 (2009), 182-184.
- [25] J.H.D. Eland, *Acc. Chem. Res.* **22**, 381 (1989).
- [26] G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, P. Guyon, M. Richard-Viard, *Chem. Phys.* **88**, 339 (1984).

-
- [27] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landers, A. Naves de Brito, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 144-147 (2005) 1125-1127.
- [28] R. E. Smalley, J. A. Blazy, P. S. H. Fitch, M. S. Kim, L. Wharton and D. H. Levy. *Optics Communications*, 18, 59-60 (1976).
- [29] M. Renko, M. Rode. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 1960-1967.
- [30] http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=508
- [31] I. Powis, E. E. Rennie, U. Hergenbahn, O. Kugeler, R. Bussy-Socrate, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 25-34.
- [32] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, M. G. P. Homem, M. A. A. de Moraes, A. Mocellin, O. Björneholm, S. L. Sorensen, P. T. Fonseca, A. Lindgren, A. Naves de Brito. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* - Artigo aceito, porém não publicado.
- [33] A. Mocellin, R. R. T. Marinho, L. H. Coutinho, F. Burmeister, K. Wiesner, A. Naves de Brito, *Chem. Phys.* **289**, 163 (2003).
- [34] <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/quad-massspec.html>
- [35] <http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=60>
- [36] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [37] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock. *Phys. Rev.* 71, 829830 (1947).
- [38] E. G. P. Lopes. *Espectroscopia de Multicoindência por Tempo de Vôo aplicada ao estudo de Orbitais de Valência de moléculas simples*.-Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de Brasília (2008).

-
- [39] A. Mocellin, *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo de Moléculas*, Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2002).
- [40] M. S. P. Mundim, *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo da Fotofragmentação de Moléculas Poliatômicas* - Tese de Doutorado, Instituto de Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília (2007).
- [41] E. S. Cardoso, *Estudo dos canais de dissociação das moléculas CS₂ e SO₂ após fotoexcitação em torno da borda 1s do enxofre.*, Tese de Mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- [42] *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*. Chapter 6 - Coincidence Studies Of Multiionized Molecules, by J. H. D. Eland. World Scientific, 1991.
- [43] C. Dass. *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*, Wiley-InterScience, 2007.
- [44] A. Craievich, *Synchrotron light: applications and related instrumentation: proceedings of the I Workshop, Campinas, SP, Brazil, 25-28 July 1988*. pp. 15, by W. A. Ortiz.
- [45] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour/StorageRing/tunnel3>
- [46] M. Simon, M. Lavollée, M. Meyer, P. Maurin. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 79 (1996), 401-406.
- [47] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc. (1989).
- [48] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, San Fu Tuan editor, 1994.
- [49] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, Westview Press, 1990.

-
- [50] F. R. S. Gerhard Herzberg, *Molecular Spectra e Estrutura Molecular - 1. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc. 2nd Edition, 1950.
- [51] A. Wacker, *Fermi's Golden Rule* - February 5, 2009 - Fysiska Institutionen, Lunds Universitet.
- [52] P. de T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. d'A Samogin, A. R. B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1), **1992**, 1256-1259.
- [53] L. Klasinc, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **1976**, 8, 161-164
- [54] G. Junk, H. Svec, *J. Am. Chem. Soc.* **1963** 85, 839-845.
- [55] A. F. Lago, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito, G. G. B. de Souza, *Chem. Phys.* **2004**, 307, 9-14.
- [56] R. L. Cavasso Filho, M. G. P. Homen, P. T. Fonseca, and A. Naves de Brito, *Rev. Sci. Inst.* **2007**, 78, 115104.
- [57] H. Jochims, M. Schwell, J. Chotin, M. Clemino, F. Dulieu, H. Baumgärtel, S. Leach, *Chem. Phys.* **2004**, 298, 279-297.
- [58] <http://www.wavemetrics.com/>
- [59] L.S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** (1975) 290.
- [60] V. G. Zakrzewski and W. von Niessen, *J. Comp. Chem.*, **14**(1993) 13-18.
- [61] W. von Niessen, J. Schirmer, and L. S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.*, **1** (1984) 57-125.
- [62] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_ept.htm
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi,

G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).