

**FRAGMENTAÇÃO DE MOLÉCULAS PELA LUZ SÍNCROTRON E POR ELÉTRONS RÁPIDOS.
I. O CASO DO HALOTANO, C₂F₃HCIBr****Gerardo Gerson Bezerra de Souza, Antônio Carlos Fontes dos Santos, Maria Luiza Miranda Rocco,**Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ
Carlos Alberto Lucas

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 24020 -150 Niterói - RJ

Heloisa Maria Boechat-Roberty

Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ladeira Pedro Antônio, 43, 20080-090 Rio de Janeiro - RJ

Arnaldo Naves de Brito

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas - SP

Recebido em 7/1/00; aceito em 26/10/00

FRAGMENTATION OF MOLECULES BY SYNCHROTRON RADIATION AND BY FAST ELECTRONS. I. THE CASE OF HALOTHANE, C₂F₃HCIBr. The photofragmentation of a core-excited halogenated compound, Halotane (C₂F₃HCIBr), generally used as anesthetic by inhalation, has been studied using high energy photons and electrons near C 1s ionization edge (~ 300 eV), using time-of-flight mass spectrometry in multicoincidence mode. We observe strong differences between the molecular fragmentation induced by photons and electron impact.

Keywords: photofragmentation; anesthetics; electron impact.

INTRODUÇÃO

A excitação eletrônica de moléculas pode ser induzida por absorção de radiação ou através de colisões com partículas carregadas. O conhecimento dos mecanismos de excitação ou ionização, bem como das possíveis vias de relaxação, é essencial para a compreensão de efeitos causados por radiações em sistemas de interesse para áreas como biologia, litografia, astrofísica e ciência dos materiais¹⁻⁴. O estudo da fotoabsorção molecular também fornece informações importantes a respeito da estrutura e dinâmica de estados eletronicamente excitados. Embora elétrons sejam intrinsecamente indistinguíveis entre si, na prática e particularmente no que diz respeito à reatividade química, grandes diferenças de comportamento são observadas em moléculas excitadas, segundo a natureza dos orbitais envolvidos nos processos de excitação (caráter ligante ou antiligante, por exemplo). Além disso, embora a grande maioria dos processos espectroscópicos e fotoquímicos estudados até a presente data refira-se a elétrons de valência, a disponibilidade de fontes de luz de alta energia, sintonizáveis e muito intensas como a luz síncrotron, tem contribuído para ampliar o estudo de processos relacionados com elétrons de camadas mais internas. Estes últimos elétrons em geral apresentam forte caráter atômico, pertencendo a orbitais altamente localizados em relação a um determinado núcleo. Por esta razão, considera-se, normalmente, que participam fracamente do estabelecimento de ligações químicas. Estudos recentes demonstram, entretanto, que este caráter localizado pode ser explorado na excitação seletiva da molécula em volta de um dado sítio atômico⁵.

A disponibilidade da luz síncrotron, por suas propriedades ímpares - sintonizável em energia, brilho (intensidade), polarização - tem contribuído decisivamente para o estudo dos mecanismos de fragmentação envolvendo tanto elétrons de valência quanto de camadas internas⁶.

Uma molécula pode passar de um estado inicial para um estado final excitado pela absorção de luz se a energia do fóton incidente corresponde à diferença de energia entre os estados envolvidos. É possível neste caso, excitar-se seletivamente elétrons de camadas internas de elementos diferentes ou até mesmo excitar elementos idênticos, porém sujeitos a ambientes

químicos diferentes numa dada molécula. A relaxação de um estado excitado de camada interna normalmente acarreta, via processo Auger, a ionização de um ou mais elétrons da camada de valência, podendo dar origem subsequentemente a processos de fragmentação molecular⁷.

Estados excitados também podem ser atingidos através de colisões elétron-molécula, com diferenças mecânicas fundamentais, entretanto, em relação à fotoabsorção. Por exemplo, enquanto o fóton é totalmente absorvido pela molécula, o elétron é apenas espalhado, com energia menor que a incidente. A diferença de energia entre o elétron incidente e o espalhado é a energia transferida para a molécula, e que dá origem à excitação ou à ionização. Outra diferença fundamental é que na ionização por impacto de elétrons, no mínimo dois elétrons estarão no contínuo, o espalhado e o ejetado; o excesso de energia é então compartilhado por ambos os elétrons. Na fotoionização, em contrapartida, o excesso de energia é totalmente transferido para o elétron ejetado dando origem a diferentes comportamentos próximo ao limiar de ionização⁸.

No presente trabalho, apresentamos resultados experimentais relacionados com algumas das vias de excitação eletrônica e relaxação de uma molécula poli-atômica contendo diversos átomos da família dos halogênios. Trata-se do CF₃CHClBr, conhecido comercialmente como halotano, e habitualmente empregado como anestésico, por inalação. Anestésicos voláteis como o halotano são compostos de interesse biológico utilizados tanto nos processos de pré-anestesia quanto na manutenção do estado de inconsciência induzida. Geralmente são compostos orgânicos poli-halogenados possuindo átomos de carbono envolvidos em ambientes químicos bastante distintos, o que se reflete em desdobramento de linhas nos espectros de fotoabsorção de camadas internas⁹. Determinou-se o espectro de fotoabsorção e de fragmentação seletiva deste composto, em volta da borda 1s do C (~ 300 eV). A caracterização dos processos de ionização (simples e duplas) foi efetuada utilizando a técnica de espectrometria de massa por tempo de voo. Também foram obtidos espectros de fragmentação iônica desta molécula empregando-se feixes de elétrons de alta energia (1 keV).

EXPERIMENTO

O estudo da fragmentação induzida por fótons de alta energia foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Radiação síncrotron monocromatizada das linhas TGM (“Toroidal Grating Monochromator”) ¹⁰ com resolução espectral melhor do que 0,1 Å para comprimentos de onda entre 40 e 120 Å, 0,3 Å entre 120 e 360 Å e 1,1 Å entre 360 e 1000 Å e SGM (“Spherical Grating Monochromator”) ¹¹ com resolução em energia ($\Delta E/E$) melhor do que 3000 foi utilizada para excitar a molécula de halotano próximo às bordas 3d do Br (~ 75 eV), 2p do Cl (~ 200 eV) e 1s do C (300 eV).

O dispositivo experimental empregado consiste basicamente de um espectrômetro de massa por tempo de voo, de um sistema de admissão de amostras, de uma câmara de vácuo e de um sistema de bombamento composto por um conjunto bomba turbomolecular – bomba mecânica. A amostra, admitida sob a forma de um jato molecular por uma agulha, colide perpendicularmente com o feixe de fótons na região de interação, onde um campo elétrico intenso (566 V/cm) e uniforme acelera os íons positivos e os elétrons em direções opostas. Os íons percorrem uma região livre de campos onde são selecionados segundo suas razões carga/massa ¹². Os fotoelétrons e os fragmentos iônicos são detectados por detectores “microchannel plate” montados em configuração “chevron”. A detecção dos fotoelétrons fornece um sinal que dá início à contagem de tempo num conversor tempo-digital (TDC) (“time-to-digital converter”) e os íons detectados dentro de uma janela de tempo previamente escolhida, dão origem ao sinal que pára a contagem do TDC. O TDC, juntamente com um software adequado, permite a realização de medidas de coincidências fotoelétron-fotoíon (PEPICO), fotoelétron-fotoíon-fotoíon (PEPIPICO) ^{14,15} e fotoelétron-fotoíon-fotoíon-fotoíon (PEPIPIICO). A pressão residual dentro da câmara era de 10^{-9} Torr, enquanto que após a admissão de gás a pressão sobe para no máximo 10^{-7} Torr, desta forma minimizando-se o número de coincidências falsas. O fluxo de fótons incidentes foi da ordem de 10^{13} s⁻¹. Amostras comerciais de halotano de alta pureza (laboratório Hoechst) foram utilizadas sem nenhum tratamento adicional.

Além dos espectros de coincidência simples, dupla e tripla, também foram medidos espectros de fotoabsorção (“total ion yield”) do composto estudado.

A segunda parte do experimento foi realizada no Laboratório de Impacto de Fótons e de Elétrons (LIFE) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Um feixe de elétrons de 1 keV foi utilizado para a fragmentação molecular do composto. Um espectrômetro de massas ¹⁶ similar ao descrito acima foi utilizado na determinação da razão massa/carga dos fragmentos positivos. Neste caso foram efetuadas apenas medidas de coincidências simples (PEPICO). Utiliza-se uma bomba turbo-molecular, alcançando-se uma pressão final da ordem de 10^{-7} torr. O espectrômetro de massas de 25 cm de comprimento, utiliza uma lente eletrostática convergente que permite a coleta de íons com energias cinéticas até 40 eV com quase 100 % de eficiência. Os íons e os elétrons são acelerados em direções opostas por um campo elétrico intenso (500 V/cm). A resolução em massa do espectrômetro ¹⁵ foi obtida a partir de um espectro de xenônio, encontrado-se um valor igual a $m/Dm = 450$ a 132 u. m. a.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra o espectro de fotoabsorção (rendimento iônico total ou “total ion yield”) do halotano nas vizinhanças da borda 1s do carbono (~ 300 eV). Na ausência de cálculos, associamos tentativamente as bandas centradas em 292 e 295 eV com a excitação de elétrons pertencentes aos orbitais 1s dos átomos de carbono imersos em ambientes químicos distintos.

Este tipo de comportamento é observado frequentemente em espectros de fotoionização, isto é: átomos de mesma natureza, envolvidos em ambientes químicos diferentes, apresentam valores distintos para seus potenciais de ionização ¹⁶⁻²⁰.

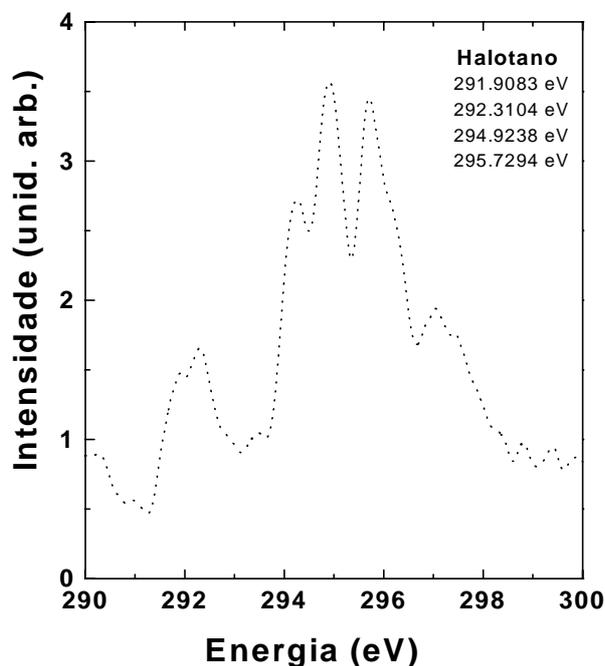


Figura 1. Espectro de fotoabsorção “total ion yield” do Halotano próximo à borda 1s do carbono (~ 300 eV). Os picos correspondem aos deslocamentos do potencial de ionização devido aos diferentes ambientes químicos que os átomos de C ocupam na molécula (vide texto).

Uma comparação entre espectros de massa obtidos através da interação com fótons de 310 eV e elétrons de 1 keV pode ser vista na Figura 2. Observam-se diferenças significativas nas intensidades relativas dos fragmentos iônicos, nos dois casos. No caso da ionização por impacto de elétrons, o espectro é dominado pelos fragmentos de maior massa. Por outro lado, no caso da fotofragmentação, as intensidades dominantes correspondem aos fragmentos mais leves. Este resultado é interessante, uma vez que os elétrons de 1 keV também possuem energia suficiente para, em princípio, fragmentar eficazmente a molécula: a energia dos elétrons é cerca de 90 vezes o potencial de ionização do halotano (11 eV) ²¹. A tabela I mostra a abundância percentual de alguns fragmentos de halotano para fótons de 310 eV e elétrons rápidos (1 KeV). Os fragmentos mais abundantes na ionização por impacto de elétrons são os de massa – em unidades atômicas – 198 [HC₂Cl(35)Br(81)F₃⁺ ou HC₂Cl(37)Br(79)F₃⁺], 117 [HC₂F₃Cl(35)⁺] e 196 [HC₂Cl(35)Br(79)F₃⁺] com 17, 15,4 e 12,5 % (vide Figura 2), respectivamente, enquanto que na fragmentação induzida por luz síncrotron, os fragmentos mais abundantes são os de massa 80 (C₂Cl(37)F⁺ ou HBr⁺), 50 (CF₂⁺ ou HCCl(37)⁺) e 37 Cl(37)⁺ com 14 -22 %, 11- 13 % e 5,5 – 15 %, respectivamente. A excitação da molécula do halotano por fótons de 310 eV está associada, muito provavelmente, à ionização de elétrons do 1s dos átomos de carbono. A ionização de elétrons de camada interna, por sua vez, dá origem a processos Auger com a conseqüente formação de íons de carga dupla ou tripla de natureza instável. A formação de elevado número de íons de pouca estabilidade explicaria, provavelmente, a extensa fragmentação observada no espectro de massa.

Ao contrário da interação com fótons, processo basicamente ressonante e no qual os fótons são aniquilados, a excitação de moléculas por elétrons deriva de processos de colisão, nos

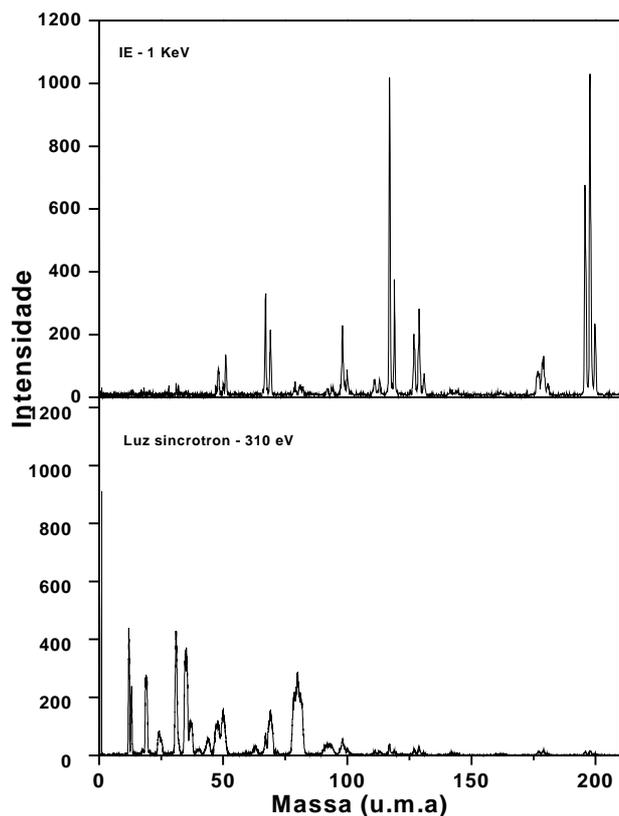


Figura 2. Espectro de massa do Halotano fragmentado por luz síncrotron de 310 eV e por impacto de elétrons de 1 KeV.

quais os elétrons transferem apenas parte de sua energia para o alvo. Todos os processos de excitação e ionização ocorrendo em energias inferiores às dos elétrons incidentes são em princípio possíveis. A observação de fragmentos de massa elevada no espectro induzido por elétrons pode, por sua vez, indicar que a interação dos elétrons com a molécula estaria sendo dominada por processos relacionados com a ionização de orbitais de valência.

Outra diferença marcante observada nos espectros de massa da Figura 2, é o alargamento dos picos. Este alargamento é função da distribuição inicial de energia cinética dos fragmentos. Estados eletrônicos excitados em camada interna, são em geral altamente repulsivos e como consequência imediata, parte da energia cedida pelos fótons é encontrada como energia cinética dos fragmentos.

Acima da borda $3d$ do Br (~ 70 eV) observamos o aparecimento do fragmento Br^{2+} indicando uma contribuição do decaimento Auger depois de uma criação de uma vacância em camada interna. O mesmo raciocínio é aplicado para o aumento do sinal do ion Cl^{2+} para energias do fóton incidente acima da borda $2p$ do cloro (~ 200 eV.)

Com o objetivo de demonstrar a importância dos processos de excitação de elétrons de camadas internas no aumento da fragmentação de moléculas submetidas à fótons de alta energia, calculamos a contribuição percentual de cada íon para os espectros de massa obtidos com a luz síncrotron, a diferentes energias. Embora, de forma genérica, o rendimento iônico de todos os fragmentos apresente um aumento relativo na região correspondente à borda $1s$ do C, observa-se, na figura 3, que a contribuição de fragmentos pequenos como o Br^+ é muito superior à de fragmentos pesados, como por exemplo o $HC_2Cl(37)Br(81)F_2^+$. Este resultado pode ser compreendido considerando-se que a excitação e ionização de elétrons de camadas internas, conforme assinalado anteriormente, conduz a processos Auger, com a consequente ejeção de elétrons de

valência e o enfraquecimento de ligações químicas. Os rendimentos iônicos apresentados na figura 3 foram obtidos pela normalização das intensidades relativas (tabela 1) pelo espectro de fotoabsorção. A figura 3 apresenta dois picos para os resultados de $HC_2Cl(37)Br(81)F_2^+$ e não para os de Br^+ . Uma possível explicação seria o deslocamento químico “chemical shift” sofrido pelo elétrons da borda do C $1s$ dos dois átomos de carbono imersos em ambientes químicos diferentes.

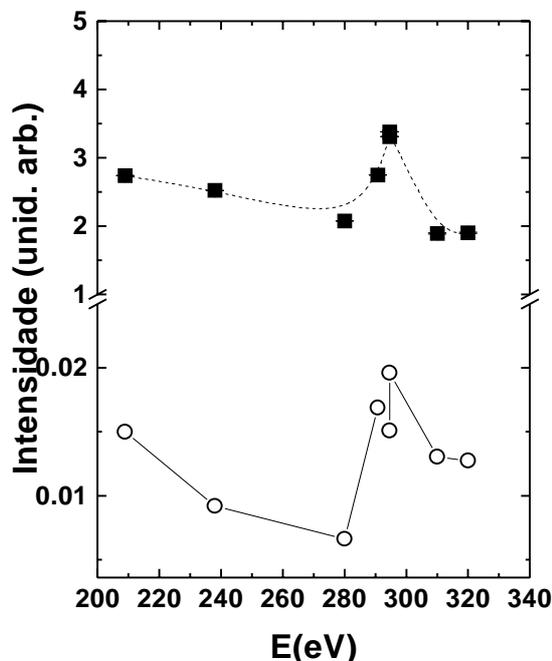


Figura 3. Rendimento total dos fragmentos Br^+ (quadrados) e $HC_2Cl(37)Br(81)F_2^+$ (círculos) “partial ion yield” em função da energia do fóton incidente em unidades arbitrárias. O rendimento total dos fragmentos é obtido normalizando-se os valores percentuais (tabela 1) pelo espectro de fotoabsorção (Figura 1). A quebra de escala deve-se ao fato de que os rendimentos iônicos de Br^+ serem duas ordens de grandeza maiores do que os correspondentes de $HC_2Cl(37)Br(81)F_2^+$ e de uma escala linear realçar a região da ressonância (~ 300 eV).

Tabela 1. Abundância relativa percentual de alguns fragmentos de Halotano para fótons incidente de 310 eV e por elétrons de 1 KeV. As razões massa/carga são expressas em unidades atômicas.

Relação massa/carga	Atribuição	Intensidade Relativa Fóton, 310 eV	Elétron, 1 KeV
1	H^+	1,3	-
35, 37	Cl^+	15,3	-
50	CF_2^+ , $HCCl^+(37)$	11,1	0,51
79, 80	$Br^+(79)$, $HC_2Cl(35)F^+$, $C_2Cl(37)F^+$, HBr^+	21,7	1,0
117	$HC_2F_3Cl^+(35)$	0,80	15,4
129	$HCBrcI^+$	0,60	5,2
200	$HC_2Cl(37)Br(81)F_3^+$	0,10	4,3

CONCLUSÕES

Foram medidos espectros de massa e de fotoabsorção (rendimento iônico) para a molécula do halotano, composto poliatômico frequentemente utilizado como anestésico por inalação. Como agentes de ionização utilizou-se a luz síncrotron e feixes de elétrons rápidos. Diferenças quantitativas foram observadas entre a fragmentação por impacto de

elétrons (1 KeV) e a fotofragmentação por luz síncrotron (310 eV). No primeiro caso, os espectro de massas apresentam uma forte contribuição de fragmentos pesados. Conclui-se que, embora os elétrons incidentes possuam em princípio energia suficiente para excitar ou ionizar elétrons de camadas externas e internas, as seções de choque de colisão são dominadas pelos processos envolvendo os elétrons de valência, e consequentemente a fragmentação é mais “suave” quando comparada com o processo idêntico, gerado por fótons que por contraste atomiza a molécula. Neste último caso, a energia é totalmente absorvida pela molécula, e a ocorrência de processos Auger conduz a uma fragmentação intensa da molécula.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da FAPERJ, CNPq, FINEP e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Somos gratos ainda à Dra. Maria Amélia C. Boechat, anestesista do Instituto Fernandes Figueira (Rio de Janeiro), pela cessão de amostras de anestésicos.

REFERÊNCIAS

1. Hanson, D. M.; *Adv. Chem. Phys.* **1990**, LXXVII.
2. Nenner, I.; Morin, P.; Simon, M.; Lablanquie, P.; de Souza, G. G. B.; *Desorption Induced by Electronic Transitions III*, R. H. Stulen and M. Knotek, Ed.; 1988.
3. Sparks, D. R.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 139, 6.
4. Bourdon, E. B. D.; Prince, R. H.; Morison, W. D.; Tennyson, R. C.; *Surf. Coating Tech.* **1992**, 52, 51.
5. Rivière, J. C.; *Contemp. Phys.* **1973**, 14, 513.
6. *Proceedings of the Synchrotron Radiation Applications*, Winick, H.; Jin, Y.; Yin, Y.; Xie, X.; Shi, C., Ed.; Press of University of Science and Technology of China, 1989.
7. Morin, P.; Nenner, I.; *Phys. Scripta* **1987**, T17, 171.
8. Baker, A. D.; Brundle, C. R.; Thompson, M.; *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 355.
9. *Intermolecular interactions and anesthesia: infrared spectroscopic studies*. Trudeau, G.; Dumas, J. M.; Dupuis, P.; Guérin, M.; Sandorfy, C.; *Top. Curr. Chem.* **1980**, 93, 91.
10. Fonseca, P. de T.; Pacheco, J. G.; d'A Samogin, E.; de Castro, A. R. B.; *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 1.
11. *LNLS Activity Report, (1997-1998)*.
12. Wiley, W. C.; McLaren, L. H.; *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, 26, 1150.
13. Eland, J. D.; *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, 49, 12.
14. de Souza, G. G. B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 7071.
15. Maciel, J. B.; Morikawa, E.; de Souza, G. G. B.; *Sync. Rad. Instr., AIP Conference Proceedings* **1997**, 417, 22.
16. Kanda, K.; Katsumata, S.; Nagata, T.; Kondow, T.; Hiraya, A.; Tabayashi, K.; Shobatake, K.; *Chem. Phys.* **1997**, 218, 199.
17. Murakami, J.; Nelson, M. C.; Anderson, S. L.; Hanson, D. H.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 85, 10.
18. Hsieh, S.; Eland, J. H. D.; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1996**, 29, 5795.
19. Field, T. A.; Eland, J. H. D.; *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **1995**, 73, 209.
20. LeBrun, T.; Lavollée, M.; Simon, M.; Morin, P.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4.
21. Dumas, J.-M.; Dupuis, P.; Pfister-Guillouzo, G. P.; Sandorfy, C.; *Can. J. Spectrosc.* **1981**, 26, 102.