

Nova abordagem na espectroscopia de íons solvatados em fase gasosa

Thiago C. Correra(PG)^{1,2*}, James S. Prell(PQ)¹, Jeremy T. O'Brien(PG)¹, José M. Riveros(PQ)^{2,3} e Evan R. Williams(PQ)¹.

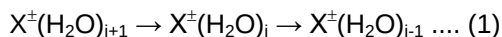
¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brasil; ²Department of Chemistry, University of California, Berkeley, USA; ³CCNH, Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil. *tcorrera@iq.usp.br

Palavras Chave: Equação-mestra, espectroscopia de íons, espectroscopia de ação, solvatação, fase gasosa.

Introdução

A caracterização estrutural de íons em fase gasosa tornou-se possível a partir do desenvolvimento da espectroscopia vibracional de ação.¹ Neste tipo de espectroscopia, a absorção de um ou mais fótons resulta na dissociação de um íon **1** (m_1/z_1) em um fragmento iônico **2** (m_2/z_2). Assim, o registro do espectro de massas da fotodissociação do íon **1** em função do comprimento de onda da radiação infravermelha nos permite calcular a constante de fotodissociação do íon **1**, que é proporcional a absorção de energia, fornecendo o espectro vibracional, quando o procedimento é repetido para cada frequência.

Este tipo de abordagem tem sido utilizada em anos recentes para explorar a estrutura de íons "solvatados", do tipo $X^{\pm}(H_2O)_n$. No caso mais comum, observa-se a perda sequencial de moléculas de água e o espectro de massas de fotodissociação apresenta íons fragmentos resultantes dos processos



Utilizando o método usual, cada espectro no intervalo de 1000 cm^{-1} demora de 8-12 h para ser adquirido, dificultando o estudo de longas séries e impedindo comparações acuradas entre resultados. Neste trabalho, apresentamos uma nova metodologia para a determinação simultânea de constantes de fotodissociação utilizando a equação-mestra.² Esta nova metodologia é validada pela caracterização da séries de íons solvatados de F^- , I^- e Ca^{2+} .

Resultados e Discussão

Os espectros de ação foram obtidos num espectrômetro FT-ICR acoplado a um sistema OPO/OPA infravermelho sintonizável. O processo (1) de interesse pode ser descrito por uma equação mestra cuja solução analítica terá a forma

$$k_i = \frac{-\Delta I_n - \Delta I_{n-1} - \Delta I_{n-2} - \dots - \Delta I_i}{I_i(t) \cdot \delta},$$

onde $i \leq n$ e $\Delta I_n = I_n(t + \delta) - I_n(t)$ e $I_n(x)$ é a intensidade relativa obtida no espectro de massas para o íon n no instante x .

Após otimização de δ em 0,5 s e os devidos tratamentos de dados, os valores de k_i para o sistema $Ca^{2+}(H_2O)_n$, $n = 27-37$ foram obtidos e se encontram na Figura 1.

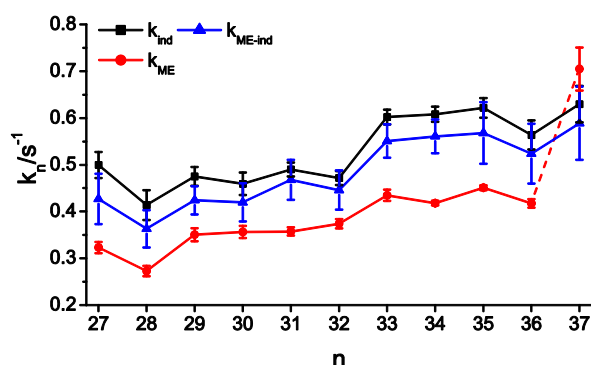


Figura 1. Validação do método proposto. Legendas descritas abaixo.

Para validar o método, os mesmos dados utilizados para o cálculo usual de constante de fotodissociação de um íon isolado k_{ind} foram submetidos ao tratamento aqui descrito gerando a série k_{ME-ind} com ótima concordância.

Os resultados obtidos para a série de 11 íons isolados k_{ME} indicam constantes relativas em boa concordância com k_{ind} , mas os valores absolutos são sistematicamente menores. Isso se deve a excitação que ocorre durante a seleção dos íons, que induz maior dissociação nos íons da extremidade da distribuição, como pode ser observado para o valor de k_{ME} para $n=37$.

Conclusões

Em conjunto com outros resultados obtidos, este método se mostrou capaz de determinar simultaneamente 10 constantes de fotodissociação, o que pode fazer com que os espectros de até 10 íons sejam obtidos simultaneamente, diminuindo o tempo de aquisição e também possibilitando uma melhor comparação de resultados.

Agradecimentos

Capes, CNPq, INOMAT, NIH, NSF, Fapesp.

¹Polfer, N. C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2211-2221.

²Correra, T. C.; Frank, A. de C. *Quim. Nova* **2011**, 34, 346-353.