

Fotoionização e fragmentação iônica da molécula de $C_2H_2F_3I$ induzida por radiação síncrotron na região do ultravioleta de vácuo

Beatriz C. da Silva (IC), Patrícia J. Arakaki (PG), Alexandre F. Lago* (PQ)

*E-mail: alexandre.lago@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André –SP, 09210-170, Brasil

Palavras Chave: Fotoionização, TOF-MS, fragmentação iônica, Radiação síncrotron, moléculas halogenadas.

Introdução

A excitação eletrônica de moléculas pode ser estimulada de diversas maneiras, dentre as quais se destaca a absorção de radiação por parte da molécula. O conhecimento dos mecanismos de ionização, além das prováveis vias de relaxação, é de fundamental importância para a compreensão de efeitos causados pela incidência de radiação em sistemas de interesse para diversas áreas do conhecimento. Em adição, os produtos de fotofragmentação molecular fornecem também informações a respeito da dinâmica e estrutura de estados excitados e iônicos.

A investigação dos processos de dissociação iônica pode ser realizada por meio da utilização de técnicas modernas de espectrometria de massa por tempo de voo e métodos de espectroscopia eletrônica e coincidência elétron-íon. Os resultados revelam as possíveis rotas de dissociação molecular bem como possibilita a identificação e caracterização dos fragmentos iônicos e radicais gerados no processo dissociativo, além de proporcionar informações importantes sobre a dinâmica de produção e energética de tais espécies.

Neste trabalho são apresentados resultados recentes do estudo da excitação eletrônica, fotoionização e dissociação iônica em fase gasosa, para a molécula de 2-iodo-trifluoroetano ($C_2H_2F_3I$). A compreensão da fotoquímica, termoquímica e reatividade desta espécie halogenada e seus subprodutos apresenta grande relevância em áreas como química ambiental e industrial, dentre outras. Para tais estudos, utilizamos a técnica experimental de espectrometria de massas por tempo de voo, no modo de coincidência fotoelétron-fotoíon (PEPICO) e radiação síncrotron na faixa de energia cobrindo a região do ultravioleta de vácuo (VUV) [1,2].

Resultados e Discussão

A excitação eletrônica e fotodissociação desta molécula, em fase gasosa, foram investigadas na linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP. No presente trabalho, radiação síncrotron foi utilizada para excitar e ionizar a molécula em estudo faixa de

energia de 11,5 – 180 eV, compreendendo níveis de camada de valência externa e interna.

Durante os experimentos a pressão de amostra foi mantida na faixa de 10^{-7} Torr, contra uma pressão de fundo (background) na câmara experimental da ordem de 10^{-8} Torr.

Empregou-se um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF-MS) junto com a técnica de coincidência elétron-íon (PEPICO). Esta utiliza os fotoelétrons gerados no processo de fotoionização como sinal de inicialização e os íons resultantes como sinal de término para obtenção dos espectros de correlação elétron-íon (espectros de massa) [1,2]. Esta técnica possibilita inclusive a caracterização das rotas de formação e dissociação de espécies multiplamente carregadas, em geral de natureza ainda instável, acessadas em energias mais altas [3].

A partir da sintonização da radiação síncrotron, partindo de 11.5eV, pouco acima do primeiro potencial de ionização da molécula de 2-iodo-trifluoroetano, foi possível acompanhar todos os canais de fotodissociação a partir do íon molecular na região do VUV.

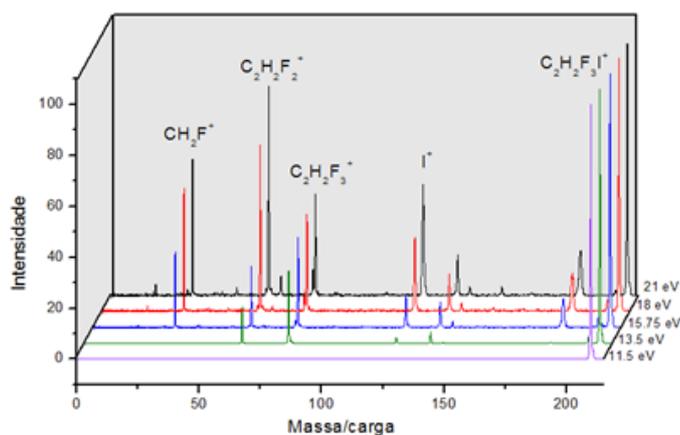


Figura 1. Espectros PEPICO da molécula de $C_2H_2F_3I$ na faixa de 11-21 eV.

Nossos resultados mostram que o íon molecular desta molécula é bastante estável quando submetido a radiação nesta faixa de energia, aparecendo como única espécie iônica formada até cerca de 12eV, como ilustrado na figura.

Na medida em que a energia dos fótons é aumentada, percebemos um importante decréscimo em sua intensidade relativa, com a consequente abertura de várias rotas de dissociação e aumento relativo das contribuições dos outros fragmentos iônicos, especialmente aqueles decorrentes da perda de fragmentos de iodo e flúor atômico.

Quanto maior é a energia incidida, entretanto, observa-se um maior grau de fragmentação, passando o espectro a ser dominado por íons de baixa relação massa/carga. Isto porque a probabilidade de interações entre diferentes orbitais e níveis de energia aumenta significativamente levando a quebras de ligações mais eficientes.

Obtivemos ainda espectros em energias mais elevadas, na região de valência interna, por exemplo em 180 eV, onde se observa uma substancial diferença nos caminhos de fotofragmentação iônica devido ao excesso de energia interna fornecida por via radiativa ao sistema molecular. Isto resulta na formação de íons multiplamente carregados e altamente excitados os quais tendem a se dissociar por variados mecanismos.

Conclusões

Os fragmentos iônicos formados dos processos de fotodissociação molecular foram identificados pela análise de tempos de voo, e suas abundâncias relativas determinadas a partir da análise dos perfis das distribuições nos espectros de coincidência elétron-íon. Através da análise dos rendimentos iônicos parciais pudemos determinar as principais rotas de dissociação molecular bem como sua dinâmica e energética.

O uso da luz síncrotron sintonizável na faixa do UVV e o correspondente poder de excitar orbitais de moléculas tanto em nível de valência quanto de camadas internas abre interessante perspectiva para o estudo da estrutura eletrônica, energética e mecanismos de fragmentação iônica desta molécula.

Dentro do nosso conhecimento, nenhum estudo similar foi reportado para esta molécula na literatura. Assim, os presentes resultados servirão para um melhor conhecimento de parâmetros físico químicos, espectroscópicos e espectrométricos deste importante sistema molecular.

Agradecimentos

UFABC, CNPq, FAPESP e LNLS

- 1- A.F. Lago; A.C.F. dos Santos, G.G.B. de Souza, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 9547.
- 2- A.F. Lago; J.M. Oliva, J.Z. Dávalos, *Chem. Phys. Lett.* 519–520 (2012) 40–44.
- 3- A.F. Lago et al., *Int. Journal Mass Spectrom.* 262 (2007) 187–194.