

Cristina da Mata Quintella

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus de Ondina - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 10/1/96; aceito em 12/7/96

SUPERSONIC MOLECULAR BEAMS IN CHEMISTRY. Supersonic molecular beams (SMBs) have unique features permitting the selection of molecular quantum states and molecular orientation. They can be seen as a method to prepare reagents at molecular level thus becoming a quite disseminated and sometimes essential tool for chemical analysis and the elucidation of reactive channels. When pulsed, their temporal structure allows real time studies of several chemical dynamics processes. Here we give a comprehensive description of their molecular properties, production and applications in several fields of chemistry like ultra-fast gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), mass spectrometry, zero kinetic energy spectrometry (ZEKE), etching, gas-liquid interface interactions, cluster synthesis, polymers and environment.

Keywords: supersonic molecular beams; chemical dynamics.

1. INTRODUÇÃO

Os feixes moleculares supersônicos (SMBs) têm propriedades únicas que permitem selecionar os estados quânticos vibracionais e rotacionais e a orientação espacial das moléculas, ao contrário dos tradicionais feixes moleculares efusivos¹ onde as moléculas sofrem uma expansão subsônica. Possibilitam desta forma transformar espectros de bandas, difíceis de interpretar, em espectros de linhas. Podem ser utilizados para sintetizar aglomerados (*clusters*). Funcionam como método de preparação de reagentes em estados quânticos definidos e com orientação molecular controlada. Assim estão se tornando uma ferramenta bastante disseminada e por vezes essencial em análise química e na elucidação dos caminhos reativos e de dissociação molecular.

Na última década os SMBs têm sido aplicados a vários campos da ciência como cromatografia gasosa ultra-rápida (GC-MS)², química de polímeros³, química ambiental⁴, espectrometria de massas⁵, espectroscopia de energia cinética zero (zero kinetic energy spectroscopy - ZEKE)⁶, corrosão química (*etching*) de semicondutores⁷, estudo da interface líquido-gás⁸ e síntese de complexos e aglomerados (*clusters*) em fase gasosa⁶. Em química orgânica eles permitem, entre outras coisas, estudar em detalhe os espectros eletrônicos, vibracionais e rotacionais e os padrões de fragmentação de moléculas complexas de alto peso molecular. Por exemplo têm sido utilizados pelo Projeto Genoma Humano (que tem por objetivo mapear todos os cromossomos humanos) para estudar compostos biológicos de degradação rápida como o DNA⁹.

Quando pulsados, os SMBs permitem estudar, em tempo real, processos físicos e químicos como adsorção/dessorção superficiais⁸, reatividade¹⁰, padrões de fragmentação molecular¹¹ e velocidade de propagação de fragmentos¹².

É possível obter SMBs a partir de amostras em fase gasosa, sólida e líquida.

Este trabalho visa divulgar as aplicações de feixes moleculares supersônicos nos vários campos da química. Inicia-se explicando por que SMBs são interessantes através da análise ampla das características de suas moléculas. Explica-se como montar um SMB. Encerra-se mencionando várias técnicas experimentais que são beneficiadas ou até somente são possíveis com a utilização dos SMBs.

2. FEIXES MOLECULARES SUPERSÔNICOS (SMBS)

Por que são necessários?

Tradicionalmente o químico observa os processos e reações que ocorrem simultaneamente com um universo de moléculas da ordem de 10^{23} . Ora, neste número enorme de moléculas, cada uma trilha um caminho de reação específico. Geralmente esses sistemas são do tipo Boltzmaniano pois o número de colisões sofridas pelas moléculas, até seu equilíbrio, é muito grande. Macroscopicamente só é possível observar os processos que ocorrem com uma porcentagem alta de moléculas, i.e., os processos mais prováveis que são denominados de *permitidos*¹. Os processos que ocorrem com pequenas porcentagens de moléculas são denominados *proibidos*¹ e normalmente não são observados no meio dessa imensidão de moléculas todas reagindo/colidindo ao mesmo tempo.

A procura de processos mais eficientes leva o químico a tentar determinar *todos* os caminhos possíveis de uma reação, de maneira a poder controlar o rendimento de cada produto. Para tal é essencial isolar os reagentes (moléculas e radicais) uns dos outros, evitando que colidam entre si antes da reação, pois esta agitação pode gerar vários processos primários ou secundários, assim alterando os estados quânticos e a orientação molecular dos reagentes. Este sistema de moléculas isoladas (não Boltzmaniano) é freqüentemente essencial para sintetizar substâncias que não ocorrem na natureza, como por exemplo alguns radicais e *clusters*. Se eles colidirem entre si podem acontecer recombinações e/ou fragmentações, de modo que não é mais possível utilizá-los para estudos reativos ou constitutivos.

Em geral os caminhos que uma reação pode tomar são determinados basicamente por parâmetros microscópicos como a orientação molecular e os estados quânticos eletrônicos, vibracionais e rotacionais.

As moléculas de um feixe molecular supersônico, ao contrário das de um feixe efusivo, não colidem pois, ao se deslocarem praticamente na mesma direção e com velocidades semelhantes, encontram-se virtualmente paradas num sistema de coordenadas que se desloca junto com as moléculas do feixe. A vibração das moléculas é mínima e a rotação geralmente não acontece

E-mail: cristina@ufba.br

¹Temos como exemplo o caso particular de transições eletrônicas permitidas ou proibidas por dipolo, quadrupolo, etc.

já que a população se concentra essencialmente no estado fundamental, podendo-se obter temperaturasⁱⁱ rotacionais e vibracionais perto de zero Kelvin (moléculas “congeladas”).

Feixes moleculares supersônicos podem portanto ser considerados como um método de preparação de reagentes pois permitem selecionar as distribuições de estados vibracionais e rotacionais, a orientação molecular e velocidade axial, além da síntese seletiva de aglomerados.

Em que consistem feixes moleculares supersônicos?

Um feixe molecular consiste em um feixe de moléculas, gerado por uma válvula de gás, deslocando-se em uma mesma direção (Z), como ilustrado na figura 1.

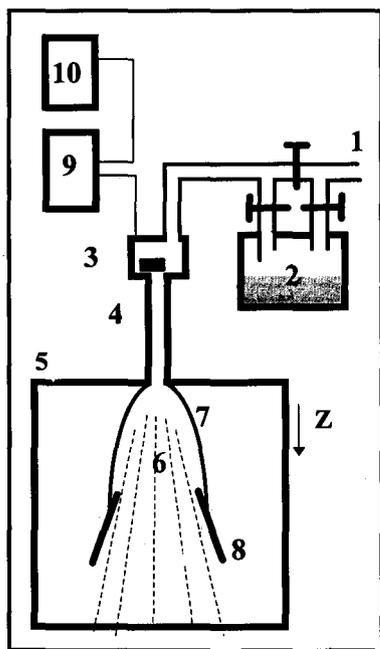


Figura 1. Esquema do dispositivo experimental básico para um feixe molecular supersônico pulsado (SMB). O gás (1) pode ser a amostra em si (como no caso de CO₂) ou ser utilizado como gás de arraste para a amostra sólida ou líquida (2). Esta mistura passa através da válvula pulsada (3) e do tubo de diâmetro milimétrico (4) se expandindo na câmara de vácuo (5) sob a forma de um feixe molecular supersônico pulsado. A região interna do feixe (6) encontra-se protegida pela onda de choque (7). Ao se colocar a fenda cônica (skimmer) (8) evita-se a onda de choque e seleciona-se apenas o interior do SMB onde a expansão foi mais efetiva. Conseqüentemente as moléculas têm menores temperaturas vibracionais e rotacionais além de possuírem velocidade radial desprezível. A válvula de entrada é pulsada através do gerador de onda quadrada (9). Este pulso pode ser sincronizado com outros parâmetros experimentais, como sistema de detecção ou disparo de laser pulsado, através do gerador de delay (10). O pulso que controla a válvula pode ainda ser utilizado para dar o início temporal do experimento (start).

As moléculas a serem utilizadas no feixe supersônico podem estar inicialmente nos estados gasoso, líquido ou sólido. No caso de amostras sólidas é necessário evaporá-las (por aquecimento, sublimação, dessorção a laser, etc.). Geralmente se utiliza um gás nobre como gás de arraste para se formar o feixe molecular do composto de interesse (feixe semeado).

Para se definir um feixe molecular é essencial evitar colisões espúrias com as moléculas do ambiente, i.e., exige-se um

sistema de alto vácuo (preferencialmente abaixo de 10⁻⁷ Torr). É também importante que a quantidade de moléculas do feixe, envolvida no processo estudado, seja tão grande quanto possível para aumentar o sinal detectado. Esta incompatibilidade entre ter um bom vácuo e ter muitas moléculas no feixe (quase um “vazamento”) requer um sistema gigantesco de vácuo. Tal dificuldade foi contornada nos anos 70 ao se pulsar o feixe molecular¹³, sendo o tempo entre pulsos usado para evacuação da câmara, permitindo assim utilizar os métodos tradicionais de produção de vácuo.

Se o conjunto de moléculas do feixe se desloca a uma velocidade média superior à do som, no meio de propagação, tal feixe é denominado *supersônico*. As equações relevantes podem ser vistas no apêndice A.

Como se produzem feixes moleculares supersônicos ?

Para a criação de um SMB é necessária uma linha de entrada da amostra (sólida, líquida ou gasosa) arrastada ou misturada geralmente com um gás nobre, uma válvula pulsada que pode ser acoplada a um tubo de diâmetro milimétrico (o sistema válvula-tubo mede, em geral, cerca de 15 centímetros), e uma câmara de vácuo onde se dá a expansão (figura 1).

Equipamentos para a produção de SMBs podem custar desde R\$2.500,00, para um sistema bem simples, até R\$20.000,00 ou mais para um sistema sofisticado que permita a maior parte dos experimentos aqui mencionados. O custo dependerá das características necessárias ao objetivo da pesquisa ou aplicação industrial. Válvulas pulsadas com variadas durações de pulso são comercializadas por fabricantes de equipamento científico como R. M. Jordan Company e General Valve Corporation.

Para detectar um SMB podem-se utilizar várias técnicas tais como espectrometria de massas ou espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIF: Laser Induced Fluorescence e PLF: Polarized Laser Induced Fluorescence).

Propriedades das moléculas preparadas pelos SMBs

Desde as experiências pioneiras realizadas por Anderson e Fenn, em 1965, diversas considerações têm sido feitas sobre como ocorrem as interações intermoleculares durante a expansão, ocasionando as propriedades únicas dos SMBs. No entanto só recentemente^{14,15} foi apresentada uma explicação mais coerente e detalhada. Ela divide a expansão supersônica em três estágios, ocorrendo os dois primeiros dentro do canal milimétrico (região (4) na figura 1) e o último fora dele, já na câmara de vácuo (região (6) na figura 1):

- inicialmente uma região de expansão isentrópica (adiabática e reversível) onde o fluxo é contínuo e do tipo fluido. Aqui a diferença de velocidades entre as moléculas do gás de arraste e as moléculas semeadas é alta e está sendo minimizada pelo grande número de colisões. A velocidade axial do composto semeado aumenta e as forças de atrito (viscosas) são intensas, determinando a orientação molecular. As energias vibracional e rotacional e a energia cinética transversal são convertidas tanto em energia cinética na direção Z (figura 1) como em energia térmica que é dissipada através das paredes do tubo.
- uma região de transição de fluxo onde as moléculas sofrem um número moderado de colisões que produzem o arrefecimento vibracional e rotacional. Aqui a eficiência do arrefecimento é inversamente proporcional à diferença de velocidades das moléculas. O aumento da razão das massas entre o gás de arraste e o composto semeado aumenta o número de colisões e reduz a temperatura rotacional do composto semeado¹⁶. As temperaturas vibracionais e rotacionais estão limitadas pelas respectivas secções de choque de relaxação¹⁷. Nesta região existe uma tendência à

ii Estas temperaturas são definidas assumindo distribuições boltzmanianas do tipo $\exp(-E/kT)$.

formação de aglomerados e complexos de Van der Waals pois as moléculas se deslocam com velocidade relativa muito pequena e encontram-se perto o suficiente para que as forças intermoleculares fracas sejam relevantes. É possível controlar este fenômeno através da escolha da concentração da amostra semeada e assim sintetizar seletivamente o tamanho dos aglomerados.

- finalmente uma zona de fluxo molecular livre onde as colisões são praticamente inexistentes. Esta região, algumas vezes denominada "região de silêncio", é protegida por uma onda de choque (muito semelhante àquela produzida por um avião ao ultrapassar a barreira do som). É aqui que geralmente se dão as aplicações químicas mencionadas neste texto. No centro desta região se encontram as moléculas que sofreram expansão mais eficientemente. Elas podem ser selecionadas por uma fenda cônica (*skimmer*) de maneira a otimizar o SMB.

Na tabela 1 pode ser vista uma sinopse das características do feixe molecular em cada uma de suas três regiões de formação.

Como conseqüência direta dos processos descritos acima, as moléculas em diferentes regiões dos SMBs têm diferentes características. A seguir são analisadas várias de suas propriedades como velocidade axial, temperaturas vibracional e rotacional, orientação molecular, síntese de aglomerados e onda de choque associada à expansão. Encerra-se mostrando a utilidade de fendas cônicas.

- a) A densidade de moléculas e sua velocidade na direção Z são máximas no centro do SMB onde a expansão se deu mais eficientemente, decrescendo na direção radial.
- b) A distribuição de energias vibracionais e rotacionais varia geometricamente, dependendo da região do feixe onde as moléculas se encontram. As temperaturas são menores no centro do feixe onde se encontram as moléculas que tiveram conversão mais eficiente de energia vibracional e rotacional. Similarmente a distribuição de energias também varia ao longo do pulso de gás. No início e no fim do pulso, devido à ineficiência da expansão, as temperaturas são maiores; já no meio do pulso, quando o congelamento é mais eficiente, obtêm-se as menores temperaturas (figura 2).
- c) As moléculas podem ser classificadas quanto à orientação molecular relacionando a direção de seu momento angular de rotação (\vec{J}) com a do dipolo molecular ($\vec{\mu}$), permanente ou induzido. No caso de (\vec{J}) e ($\vec{\mu}$) serem paralelos diz-se que elas têm movimento de helicóptero (*helicopter*), se perpendiculares então classificam-se como movimento

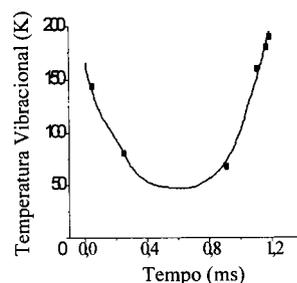


Figura 2. Evolução da temperatura vibracional ao longo de um pulso de SMB de argônio, arrastando iodo, com duração de 1,2 ms. Note-se que no começo do pulso, quando a válvula ainda não está completamente aberta, as temperaturas vibracionais são da ordem de 150K, no meio do pulso, quando a expansão é mais eficiente, elas são da ordem de 50K, e, quando a válvula se fecha, as temperaturas voltam a aumentar (de Kenyon e col., *Faraday Discuss.*, 1993, 96, 245).

de roda (*cartwheel*). No centro do feixe o movimento de rotação é tipo *helicopter*, sendo que radialmente a porcentagem de moléculas tipo *cartwheel* aumenta progressivamente até se tornar dominante na periferia do feixe¹⁵. A orientação molecular espacial das moléculas heteroatômicas pode ser selecionada por meio de campos magnéticos, como o gerado por um hexapolo. Exemplo¹⁸ disto é um feixe de NO onde se pode escolher as moléculas que se propagam com o nitrogênio ou com o oxigênio na frente, de maneira a estudar a dependência orientacional de seu espalhamento em superfícies sólidas de Pt(111).

- d) Ao se aumentar a pressão do gás de arraste aumenta-se o número de colisões na região inicial do feixe fazendo com que a velocidade relativa entre as moléculas arrastadas e as que arrastam passe a ser praticamente nula. Assim forças intermoleculares fracas ocasionam altas seções de choque (probabilidade de ocorrer o processo) para a síntese de aglomerados. A concentração de aglomerados é máxima no centro do feixe, decrescendo radialmente.
- e) Associada à expansão supersônica existe uma onda de choque muito semelhante à de um avião rompendo a barreira do som. Esta onda, apesar de proteger a região de silêncio do SMB, pode prejudicar a relação sinal/ruído e interferir com o experimento. Por exemplo, no caso de espalhamento molecular em superfícies plásticas ela pode alterar a conformação da superfície. Dependendo dos objetivos experimentais é necessário evitá-la. Neste caso as

Tabela 1. Características das três regiões de formação dos feixes moleculares supersônicos pulsados (SMBs).

Características do Feixe	Região de Expansão Isentrópica	Região de Transição	Região de Silêncio
Tipo de Fluxo	fluido, contínuo	transição	molecular livre
Número de Colisões Moleculares	grande	moderado	tende a zero
Forças Viscosas	intensas	pequenas	tendem a zero
Orientação Molecular	definida nesta região	inalterada	inalterada
Conversão de Energia Térmica em Cinética Unidirecional	intensa	pouca	nula
Velocidade Relativa entre o Gás de Arraste e a Amostra	definida nesta região	tende a zero	tende a zero
Temperaturas Vibracionais e Rotacionais	altas	definidas nesta região	baixas
Forças Intermoleculares Fracas	desprezíveis	predominantes	desprezíveis
Formação de <i>Clusters</i> e Complexos de Van der Waals	não	sim	não

fendas cônicas tornam-se ferramentas essenciais ao bloquear a onda de choque associada à expansão. A fenda cônica é ainda importante pois, ao admitir somente as moléculas centrais do feixe, seleciona temperaturas vibracionais e rotacionais, porcentagem e tamanho de aglomerados sintetizados, intensidade do sinal, orientação molecular, velocidade axial das moléculas e define o diâmetro do SMB a ser utilizado. O uso destas fendas requer geralmente bombeamento diferencial antes e depois do anteparo onde ela se encontra fixada. As pressões características na precâmara são da ordem de 10^{-3-4} Torr, e de 10^{-7-8} Torr na câmara após a fenda cônica.

3. APLICAÇÕES DE FEIXES MOLECULARES SUPERSÔNICOS

São várias as técnicas experimentais que se beneficiam das características peculiares das moléculas dos SMBs. Por exemplo, o fato de se ter amostras em estados vibracionais e rotacionais conhecidos, permite aumentar a resolução e ver efeitos que seriam mascarados, fornecendo dados cinéticos e dinâmicos que elucidam vários processos e reações químicas. Por vezes SMBs tornam-se ferramentas indispensáveis tanto para a resolução pretendida como para o processo/reacção química a ser estudado.

A seguir dá-se uma breve revisão das vantagens de SMBs, para algumas técnicas experimentais e temas selecionados, com a finalidade de divulgar os SMBs para especialistas e interessados nessas áreas.

Congelamento molecular

Moléculas grandes possuem muitos modos vibracionais e rotacionais que tornam seus espectros extremamente complexos e, algumas vezes, impossíveis de interpretar.

Nos SMBs, a expansão supersônica concentra praticamente todas as moléculas nos estados vibracionais e rotacionais fundamentais, congelando-as. Conseqüentemente as bandas vibrorrotacionais passam a ter características de linhas e se tornam inteligíveis, permitindo a obtenção de espectros de alta resolução de espécies de alto peso molecular. Este é o caso de moléculas de interesse para o ambiente, para a fotossíntese e para vida, como colesterol, aminoácidos etc. Temos como exemplos os espectros de alta resolução de 1-bromopentano e 3-bromopentano^{19,20}, assim como 1-iodopropano e os aminoácidos prolina e fenilalanina além de purina²¹, acetileno, isobutano e cloroetano²², de colesterol²³, pentano e metil-butano²⁴.

Na figura 3 pode ser visto um exemplo de dois espectros de LIF de um feixe de iodo semeado em argônio, sendo (a) um feixe molecular supersônico e (b) em feixe molecular efusivo. É interessante notar como o regime supersônico permite uma maior nitidez do espectro, definindo com mais clareza as transições vibracionais.

Ao reduzir os movimentos moleculares, e colocar as moléculas a velocidade relativa praticamente nula, também é possível impedir a sua decomposição. Assim SMBs têm sido utilizados para estudar os cromossomos do DNA humano⁹ a partir de ablação a laser de matrizes congeladas (*Human Genome Project*).

O congelamento molecular¹⁶ permite então obter espectros de alta resolução para moléculas pequenas de interesse ambiental⁴ como CH_2F_2 , CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , de moléculas de interesse para a indústria eletrônica²⁵ como UF_6 , de cetenos²⁶ como H_2CCO e D_2CCO , e de outras mais tais como²⁷ H_2 , N_2 e D_2 e seus vários fragmentos moleculares.

Síntese de aglomerados (*clusters*)

Aglomerados ou *clusters* são compostos compreendendo número finito de átomos (de 10 até centenas) que têm importância

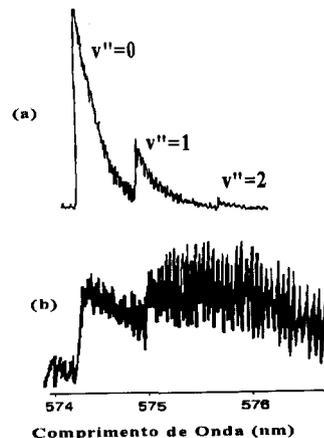


Figura 3. Espectros de iodo molecular mostrando transições vibrorrotacionais do estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$ para $B^3\Pi_{0u}^+$. Pode-se ver dois espectros obtidos: (a) com um feixe molecular supersônico; (b) com um feixe molecular efusivo. No feixe supersônico a temperatura vibracional é de 100K e a rotacional de 10K. Já no feixe efusivo a temperatura vibracional é de 160K e a rotacional de 200K (de Kenyon e cols., *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 190, 55).

reconhecida na compreensão da ligação química ao estabelecerem uma ponte entre gases e líquidos/sólidos²⁸.

Para síntese de aglomerados em fase gasosa⁶ são indispensáveis os feixes moleculares supersônicos pois as moléculas se encontram com velocidade relativa (*slip velocity*) praticamente nula e os efeitos das forças intermoleculares fracas, como a de Van der Waals e a da viscosidade, passam a ser dominantes^{29,30}.

Trabalhos abordando a cinética e a dinâmica de aglomerados moleculares têm cada vez mais tomado lugar nas publicações. Temos como exemplo *clusters* de tolueno, ciclo-hexano e *para*-difluorbenzeno combinados com hélio³¹.

Estudos da excitação dos elétrons das camadas internas de aglomerados de gases nobres³², conjugando as técnicas recentemente desenvolvidas para luz de síncrotron como EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) com técnicas de espectrometria de massas de coincidência tipo PEPICO (Espectroscopia de Coincidência de Fotoelétron-Fotoíon), têm cada vez mais trazido subsídios sobre as características das ligações químicas e as conseqüentes características macroscópicas da matéria.

Uma revisão sobre *clusters* estudados por ZEKE foi publicada por Müller-Dethlefs e col.⁶. Stace³³ apresentou diversos trabalhos sobre aglomerados gasosos ou sólidos evaporados, detectando tanto partículas iônicas como neutras, e observando reações químicas específicas dos aglomerados.

Recentemente³⁴ foi demonstrada a possibilidade de utilizar SMBs com técnicas de absorção direta para estudar radicais e íons complexos.

Microfabricação e microeletrônica

Na área de microfabricação e microeletrônica³⁵ é importante aumentar a eficiência dos processos de corrosão química (*etching*)³⁶ e de deposição de materiais³⁷, de maneira a reduzir o custo de cada microcomponente produzido. Para isso é essencial conhecer bem os processos de fragmentação e excitação molecular dos materiais precursores de cada processo. A utilização de SMBs permite o estudo detalhado da cinética e dinâmica de ionização e de fragmentação desses materiais e sua produção seletiva.

Feixes moleculares supersônicos fornecem substâncias como o silício e o oxigênio, através da fotólise de Si_2H_6 e de N_2O , utilizadas para o crescimento de filmes³⁸ de SiO_2 . Gases como o cloro, usado para a corrosão química de superfícies de arseneto

de gálio³⁹ e de Si(111)⁴⁰, podem ser gerados fotoquimicamente a partir de SMBs. A fonte de fótons utilizada nas fotorreacções pode ser, por exemplo, a luz de síncrotron ou a luz de um laser.

Espectrometria de massas

Em espectrometria de massas⁵ os feixes moleculares supersônicos possibilitam reduzir os graus de energia interna das moléculas de interesse. Assim permitem a ionização seletiva de um maior número de moléculas, a partir de um mesmo nível de energia, aumentando conseqüentemente a produção de íons (*ion yield*). O SMB, quando colocado perpendicularmente à fonte de ionização/dissociação da amostra, possibilita uma maior resolução dos picos⁴¹ pois a velocidade transversal das moléculas é extremamente reduzida e, em conseqüência, facilita a distinção entre os processos de ionização "simples" e os processos dissociativos em que os fragmentos iônicos produzidos possuem excesso de energia cinética, gerando picos mais largos nos espectros de massas por tempo-de-vôo. Devido à alta colimação dos SMBs é possível aplicar técnicas adicionais como combinações de desorção por laser, produção de anions e depleção de uma das espécies moleculares da amostra por excitação laser.

Amirav²¹, em revisão sobre impacto de elétrons conjugado a espectrometria de massas, chama a atenção para as vantagens da utilização de SMBs em vários aspectos como filtração de *background* de íons, efeitos do arrefecimento vibracional, informação espectral de massa e sintonização da massa do fragmento. Além disto dá mais informações de grupos funcionais, elementares e estruturais e de isômeros e isótopos. Neste trabalho ele avalia a sensibilidade dos SMBs e descreve a introdução de amostras a pressão atmosférica. Observa ainda que, quando utilizando SMBs para obter espectros de massas por impacto de elétrons, a facilidade de detecção do íon-pai e o conseqüente aumento da seletividade isotópica pode substituir o procedimento tradicional de se combinar as informações obtidas por ionização química e por impacto de elétrons. Conclui discutindo a ionização em superfícies hipertérmicas.

Boesl e col.⁴² fazem uma descrição de várias aplicações de SMBs em espectrometria de massas por ionização via multifótons e raios X moles. Utilizando técnicas experimentais como luz de laser, luz de síncrotron, SMBs, espectrometria de massas por tempo-de-vôo (TOF e RETOF), ZEKE e ZEKE com coincidência fotoelétron-fotofóton (ZEKE-PEPICO), e espectrometria tandem, entre outras, eles estudam aglomerados, moléculas orgânicas fluoradas, benzeno e tolueno.

Na área de química de polímeros os SMBs foram utilizados para análise estrutural de materiais fotodessorvidos como poliestireno, resinas epóxi tipo EPON e várias poliamidas³, com a finalidade de detectar seletivamente polímeros aromáticos em *blendas* sem a interferência de polímeros alifáticos e não aromáticos.

SMBs, em conjugação com TOF, foram utilizados para elucidar a distribuição de energia translacional de fotofragmentos¹² de NOCl e os processos de fotodissociação dos aldeídos acrolina e propinal com suas reacções primárias e secundárias⁴³, entre outros. Já com um TOF do tipo reflectron foi possível obter espectros de massas de diferentes amostras, desde moléculas orgânicas simples até peptídeos⁴⁴.

Coincidências fotoion-fotoion (PIPICO)⁴⁵ foram realizadas em aglomerados de argônio sintetizados em SMBs com o objetivo de medir processos dissociativos a partir de íons de dupla ionização.

ZEKE

Esta técnica experimental⁴⁶ combina a fotoionização da molécula a ser estudada com a detecção, em coincidência, do

fotoelétron de energia cinética zero e do fotocátion gerados. Para tal requer que as moléculas do feixe molecular estejam com distribuições energéticas muito bem definidas. Assim SMBs passam a ser indispensáveis quando se quer obter espectros com a estrutura rotacional completamente resolvida. Uma revisão⁶, recente e abrangente sobre a aplicação desta técnica a complexos e aglomerados, apresenta os SMBs como indispensáveis para síntese *in loco* das amostras.

Cromatografia gasosa ultra rápida acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

Em cromatografia gasosa ultra-rápida acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) os feixes moleculares supersônicos foram utilizados por Dagan e col.² para análise de cafeína em café, codeína em medicamentos, tetraetilchumbo e compostos aromáticos em gasolina, e diversos esteróides e aminoácidos entre outras substâncias. Ele observou que o uso de SMBs, apesar de aumentar o custo/complexidade e o consumo de gás, contribui não só para reduzir os limites de detecção através do aumento da quantidade injetada de amostra, como também para que a faixa de moléculas possíveis de se analisar com GC-MS seja aumentada e o problema de superposição de picos seja reduzido. Mais ainda, SMBs também simplificam a inserção direta da amostra devido a sua entrada aberta para a atmosfera e intensificam as características convencionais da GC-MS. A maior sensibilidade deste método reduz a necessidade de preconcentração agilizando a etapa de preparação das amostras. Sua aceitação de alta taxa de fluxo permite a programação do mesmo, resultando em análises mais rápidas. Finalmente a abertura para pressão atmosférica facilita também o fluxo reverso (*backflush*).

Cinética e dinâmica moleculares

É aqui que os SMBs são certamente ferramenta indispensável pois possibilitam selecionar os estados rotacionais, vibracionais e a orientação espacial das moléculas. Com eles obtêm-se informações extremamente precisas sobre a cinética e dinâmica moleculares dos fenômenos químicos, permitindo entender melhor o que, exatamente, está se passando microscopicamente e gerando as propriedades macroscópicas da matéria. Abaixo citam-se algumas aplicações possíveis:

- estudo, com resolução temporal da ordem de fento-segundo, da dinâmica da ionização multifotônica de CH₃I, de CD₃I e de I₂, observando-se ainda o movimento de pacote de onda associado e a dinâmica vibracional e rotacional¹¹;
- reatividade e estudo dos canais de dissociação do aminoácido triptofano⁴⁷;
- fotólise de compostos e determinação das energias internas dos fragmentos produzidos como no caso do nitrito de metila⁴⁸;
- observação dos vários fragmentos da fotofragmentação com seleção de estados do iodociclo-hexano⁴⁹;
- canais de fotodissociação e geração de novos produtos⁵⁰ como no caso de CO₃·H₂O;
- dinâmica de dissociação⁵¹ em ferrocenos e em Cr(CO)₆;
- momentos dipolares na fotodissociação⁵² de BrCN;
- dinâmica de predissociação⁵³ de ArH₂O;
- informações mais precisas sobre níveis energéticos de espectros moleculares como o de dióxido de nitrogênio⁵⁴.

No estudo de aglomerados vários trabalhos determinaram espectros de fluorescência de complexos de Van der Waals³⁰, sua fotodissociação⁵⁵ e a distribuição de energias de seus produtos⁵⁶.

Uma outra técnica, extremamente interessante e recentemente

mais utilizada, é a realização de reações químicas entre dois SMBs⁵⁷, possibilitando obter, a partir de reagentes em estados quânticos selecionados, as distribuições energéticas e angulares dos produtos da reação^{5,10}. Vários trabalhos publicados utilizam moléculas de baixo peso molecular ou átomos como hélio e hidrogênio atômico⁵⁸ ou flúor e hidrogênio molecular⁵⁹.

A utilização destes novos conhecimentos sobre cinética e dinâmica moleculares é extremamente vasta, abrangendo desde controle de reações ambientais até catálise heterogênea, microfabricação, microeletrônica, polimerização, etc.

Espalhamento molecular em superfícies

Os feixes moleculares supersônicos, através do espalhamento molecular com resolução de estados quânticos e de distribuições translacionais, permitem entender melhor a cinética e dinâmica das superfícies de líquidos poliméricos, metais fundidos, catalisadores, tensoativos, etc.

Os métodos de espalhamento molecular têm sido amplamente utilizados em superfícies sólidas⁶⁰, sendo a sua aplicação a superfícies líquidas⁸ uma extensão relativamente simples.

a) Espalhamento molecular em superfícies líquidas

A interface gás-líquido é de considerável importância em diversas áreas da ciência e da tecnologia. Apesar dos líquidos terem sido intensivamente estudados⁶¹ muito pouco se conhece, em nível molecular, da estrutura e da dinâmica das interfaces líquido-gás e de sua influência sobre a reatividade. A maior parte dos estudos experimentais concentra-se na determinação das estruturas superficiais utilizando espalhamento de raios-X, nêutrons e fótons. Só recentemente foram desenvolvidos métodos para estudar a dinâmica desta interface tão importante. A técnica de espalhamento molecular em superfícies líquidas tem duas vantagens básicas em relação às outras: permite analisar apenas a primeira camada molecular e seus resultados são de fácil interpretação. É também um método relativamente novo (o primeiro trabalho nesta área foi publicado em 1991).

Espalhamento molecular em superfícies líquidas⁶² fornece dados, com resolução quântica, sobre as forças intermoleculares da interface líquido-gás e sobre a cinética e dinâmica dos processos de adsorção, dessorção e de quimiossorção. Utilizando as propriedades de alinhamento molecular dos feixes pode-se estudar as interações gás-líquido em função tanto dos grupos funcionais envolvidos, como do movimento de rotação das moléculas do feixe incidente⁶³. É possível aplicar este método a superfícies líquidas com baixa pressão de vapor. Um esquema do sistema experimental pode ser visto na figura 4.

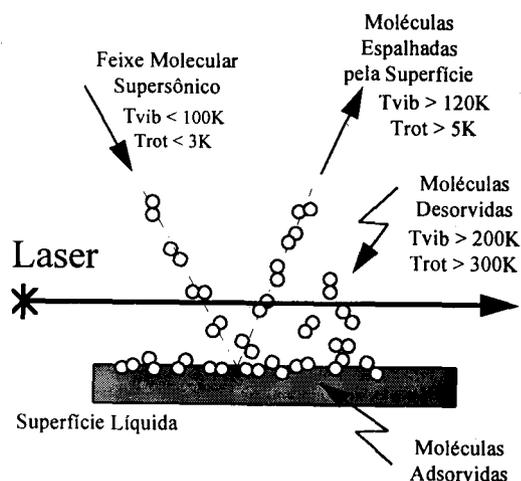


Figura 4. Esquema básico de espalhamento molecular em superfícies líquidas, mostrando as temperaturas vibracionais e rotacionais do feixe antes da interação, depois de espalhado e ao ser desorvido.

Os sinais das moléculas espalhadas elasticamente e inelasticamente (EI) e das desorvidas (D) não só são identificáveis como também possuem características temporais e energéticas distintas (figura 5). Assim fornecem informações extremamente relevantes tanto através da obtenção de espectros de massas⁶⁴ como da determinação dos estados quânticos envolvidos⁶⁵. Estudos com resolução angular mostram a existência de corrugação na superfície líquida.

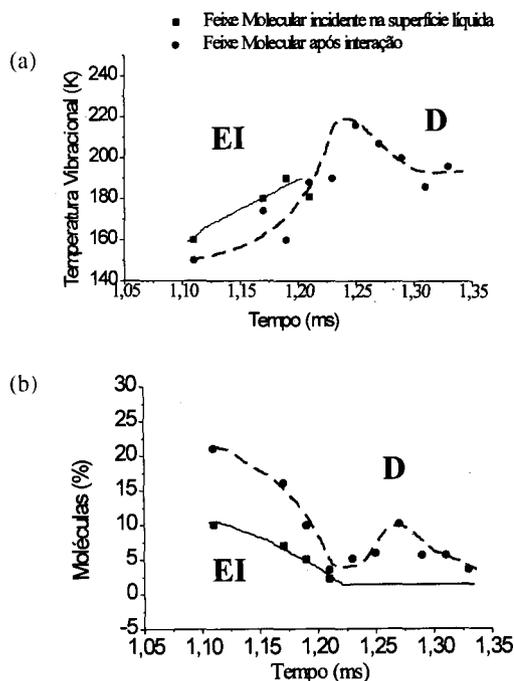


Figura 5. Evolução temporal da temperatura vibracional (a) e do número de moléculas de iodo molecular (b) semeado num feixe molecular supersônico de argônio antes e após interagir com a superfície líquida de polimetildissiloxano. Antes de 1,2 ms observa-se que as moléculas espalhadas inelasticamente (EI) têm temperaturas vibracionais de cerca de 170 K. Após 1,2 ms não existe mais feixe vindo da válvula e as moléculas presentes são as desorvidas (D) da superfície líquida. Estas moléculas carregam consigo informações sobre o potencial de interação e a cinética dos processos ocorridos na primeira camada molecular da superfície líquida. Sua temperatura vibracional está na faixa de 200K a 220 K. (de Quintella e cols., Chem. Phys. Lett., 1993, 214, 563).

O processo de espalhamento é sensível à natureza química tanto das espécies espalhadas como das moléculas da superfície líquida⁶⁶. Isto permite obter novas informações sobre a dinâmica da interface líquido-gás e sugere a possibilidade de usar este método como ferramenta analítica.

Os modos torsionais superficiais, as librações e os efeitos cooperativos vibracionais dos grupos químicos expostos da superfície⁶⁷ também podem ser observados.

Finalmente é possível obter o valor da energia do poço de potencial de interação das moléculas do feixe molecular com as da superfície líquida, a partir do tempo de residência do material adsorvido na superfície⁸.

b) Espalhamento molecular em superfícies sólidas

Vários sistemas têm sido estudados, através do espalhamento molecular em superfícies sólidas, de maneira a obter informações, com alta resolução em energia e orientação molecular, sobre o processo de interação gás-superfície sólida, tão importante em ramos da ciência aplicada como catálise heterogênea, microfabricação e microeletrônica, corrosão química, etc.

Vários feixes moleculares foram utilizados. Aqui mencionam-se alguns exemplos ilustrativos:

- feixes de benzeno e ciclo-hexano⁶⁸ e de piperidina⁶⁹ em superfícies de rênio e de monóxido de rênio;
- feixes de purina²¹ em superfícies de Si(100);
- feixes de 1-bromopentano⁶⁹ em superfícies de Si(111)
- feixes de C_nH_{2n+1}I, 1-iodo-hexano, iodeto de ciclo-hexano e 1,2-dibromopentano⁶⁹ e de trifluoro-3-bromotolueno²¹ em superfícies de diamante;
- feixes de (N(C₂H₄)₃N) e mercúrio em superfícies de Pt(111)²¹;
- feixes de colesterol em superfícies de óxido de rênio⁷⁰.

c) Espalhamento molecular em superfícies tipo Langmuir-Blodgett

Superfícies tipo Langmuir-Blodgett⁷¹ consistem de camadas monomoleculares depositadas de forma ordenada sobre um substrato. Em geral essas moléculas têm numa extremidade um grupo hidrofílico e na outra um grupo hidrofóbico de tal modo que na superfície somente um dos grupos fica exposto. Feixes moleculares supersônicos são uma ferramenta extremamente importante no estudo deste tipo de superfícies com monocamadas anfífilas organizadas visto interagirem apenas com a primeira camada molecular superficial, diferentemente dos outros métodos tradicionais que penetram nas amostras.

A possibilidade de obter com precisão pequenas transferências de energia, através da alteração das temperaturas rotacionais e vibracionais dos feixes moleculares, permite que esse estudo seja extremamente detalhado. Um exemplo típico é o do espalhamento de monóxido de nitrogênio (NO) em superfícies de monocamadas orgânicas⁷² com cadeias não substituídas ou perfluorinadas. Aqui se obtêm informações sobre transferência de energia vibracional para energia rotacional e para movimentos vibracionais de baixas e altas frequências nas superfícies, além do potencial NO-superfície, da rigidez superficial e dos modos dos fônons nas camadas anfífilas.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que os feixes moleculares supersônicos são ferramentas essenciais e por vezes indispensáveis para vários estudos químicos que envolvam cinética e dinâmica moleculares. A possibilidade de selecionar os estados quânticos e a orientação molecular permite não só aumentar a resolução de técnicas tradicionais mas também criar outras novas.

O estudo de todos os caminhos possíveis de reação leva ao aumento da eficiência de processos químicos, economizando tempo e recursos, e permite descobrir novas moléculas, íons e radicais que normalmente não se encontram na natureza, assim indicando futuros caminhos da tecnologia.

Hoje em dia feixes moleculares supersônicos trazem informações extremamente relevantes na produção de resists para a indústria eletrônica, na química de derivados do petróleo, na indústria petroquímica, na preservação do ambiente, na simulação teórica de processos, e no estudo de moléculas cada vez maiores, de moléculas relevantes para a vida como aminoácidos, colesterol, estrutura cromossômica do DNA, etc.

Apêndice A: Equações Básicas para Produção de SMBs

Para produzir um feixe molecular supersônico é necessário que as moléculas tenham velocidade média superior à do som no meio de propagação. Esta condição é descrita pelo número de Mach (M) que é dado pela razão entre a velocidade do gás (v) e a velocidade do som (c) no meio de propagação. Para $M > 1$ temos o regime supersônico. É relativamente fácil controlar o valor de M

através da pressão antes da válvula (P_0) e do diâmetro do tubo milimétrico (D) (figura 1). Por exemplo, os valores do produto $P_0 D$ podem variar desde 2×10^{-2} cm Torr, evitando formação de aglomerados¹⁴, até 1 cm Torr para formação dos mesmos⁷³.

$$M = (v/c) \quad ; \quad M = 133 P_0 D$$

A temperatura e densidade finais da expansão também podem ser estimadas através de considerações termodinâmicas⁷⁴.

$$\frac{P}{P_0} = 0,16 \left(\frac{x}{D} \right)^{-2} \quad ; \quad \frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma \quad ; \quad \frac{T}{T_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma-1}$$

onde ρ é a densidade do gás, x é a distância entre a saída da válvula e a região de interesse do feixe, T é a temperatura do gás e γ é a razão entre as capacidades térmicas a volume constante (c_v) e a pressão constante (c_p). O índice zero é utilizado para as condições antes da expansão. Quando a expansão do composto de interesse é realizada através de um gás de arraste, geralmente se pode considerar o γ como sendo o desse gás.

REFERÊNCIAS

1. Hayes, J. M.; *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 745.
2. Dagan, S.; Amirav, A.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *133*, 187.
3. Lustig, D. A.; Lubman, D. M.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 265.
4. Pradeep, T.; Shirley, D. A.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *66*, 125.
5. Boesl, U.; Weinkauff, R.; Weickhardt, C.; Schlag, E. W.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 87.
6. Müller-Dethlefs, K.; Dopfer, O.; Wright, T. G.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1845. Grant, E.; White, M. G.; *Nature*, **1991**, *354*, 249.
7. Li, Y.; Zheng, Q.; Jin, Z.; Yu, M.; Wu, Z.; Qin, Q.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5531.
8. Quintella, C. M.; McCaffery, A. J.; Zidan, M. D.; *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 563.
9. Williams, P.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 335.
10. Fröchtenicht, R.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *135*, 69.
11. Dantus, M.; Janssen, M. H. M.; Zewail, A. H.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 281.
12. Haas, B. M.; Felder, P.; Huber, J. R.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 293.
13. Gentry, W. R.; Giese, C. F.; *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, *49*, 595. Anderson, J. B.; Andres, R. P.; Fenn, J. B.; *Adv. Chem. Phys.* **1965**, *10*, 275.
14. Quintella, C. M.; *Liquids: A Molecular Hydrodynamics Perspective*; Tese de DPhil, University of Sussex, UK, 1993.
15. Saleh, H. J.; McCaffery, A. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3217.
16. Amirav, A.; Even, U.; Jortner, J.; *Chem. Phys.* **1980**, *51*, 31.
17. McClelland, G. M.; Saenger, K. L.; Valentini, J. J.; Herschbach, D. R.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 947.
18. Müller, H.; Zagatta, G.; Böwering, N.; Heinzmann, U.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 197.
19. Amirav, A.; Danon, A.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *97*, 107.
20. Amirav, A.; Danon, A.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *125*, 63.
21. Amirav, A.; *Org. Mass Spectromet.* **1991**, *26*, 1.
22. Weitzel, K.; Booze, J. A.; Baer, T.; *Chem. Phys.* **1991**, *150*, 263.
23. Amirav, A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5200.
24. Weitzel, K.; Booze, J. A.; Baer, T.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *107*, 301.

25. Sbampato, M. E.; Antunes, L. M. D.; Sena, S. C. de; Miranda, S. F. de; *Resumos do XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Soc. Bras. Fís. **1994**, 16.
26. Niu, B.; Bai, Y.; Shirley, D. A.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 201, 217.
27. Neitze, H. P.; R.Terlutter, R.; *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **1992**, 25, 1931.
28. Jelski, D. A.; George, T. F.; *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 879.
29. Smalley, R. E.; Levy, D. H.; Wharton, L.; *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 3266.
30. Kubiak, G.; Fich, P. S. H.; Wharton, L.; Levy, D. H.; *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 4477.
31. Neusser, H. J.; Krause, H.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 131, 211.
32. Rühl, E.; Heinzl, C.; Hitchcock, A. P.; Baumgärtel, H.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 2653.
33. Stace, A. J.; *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 3.
34. Hilpert, G.; Linnartz, H.; Havenith, M.; ter Meulen, J. J.; Meerts, W. L.; *Chem Phys. Lett.* **1994**, 219, 384.
35. Brauman, J. I.(ed); *Science* **1991**, 254, 1277.
36. Shih, M. C.; Freiler, M.B.; Haase, G.; Scarmozzino, R.; Osgood Jr., R. M.; *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 828.
37. Rocco, M. L. M.; de Souza, G. G. B.; Lucas, C. A.; Quintella, C. M.; *Quím. Nova* **1995**, 18, 255.
38. Tsuji, M.; Itoh, N.; Nishimura, Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 123.
39. Li, B.; Twesten, L.; Schwentner, N.; *Appl. Phys.A*, **1993**, 57, 457.
40. Campos, F. X.; Weaver, G. C.; Waltman, C. J.; Leone, S. R.; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1992**, 10, 2217.
41. Riley, J. S.; Baer, T.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 131, 295.
42. Boesl, U.; Grotmeyer, J.; Müller-Dethlefs, K.; Neusser, H. J.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, 118/119, 191.
43. Haas, B. M.; Minton, T. K.; Felder, P.; Huber, J. R.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5149.
44. Moritz, F.; Dey, M.; Zipper, K.; Prinke, S.; Grotmeyer, J.; *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 1467.
45. Rühl, E.; Schmale, C.; Jochims, H. W.; Biller, E.; Simon, M.; Baumgärtel, H.; *J. Chem Phys.* **1991**, 95, 6544.
46. Lindner, R.; Dietrich, H.; Müller-Dethlefs, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 417.
47. Dey, M.; Grotmeyer, J.; *Org. Mass Spectrom.* **1994**, 29, 659.
48. McCoustra, M. R. S.; Hippler, M.; Pfab, J.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 200, 451.
49. Freitas, J. E.; Hwang, H. J.; Ticknor, A. B.; El-Sayed, M. A.; *Chem Phys. Lett.* **1991**, 183, 165.
50. Roehl, C. M.; Snodgrass, J. T.; Deakne, C. A.; Bowers, M. T.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6546.
51. Ray, U.; Hou, H. Q.; Zhang, Z.; Schwartz, W.; Vernon, M.; *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4248. Peifer, W. R.; Garvey, J. F.; DeLeon, R. L.; *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6523.
52. Wannemacher, E. A. J.; Lin, H.; Fink, W. H.; Paul, A. J.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3431.
53. Nesbitt, D. J.; Lascola, R.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8096.
54. Delon, A.; Jost, R.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5686.
55. Kenny, J. E.; Johnson, K. E.; Sharfin, W.; Levy, D. H.; *J. Chem Phys.* **1980**, 72, 1109.
56. Kim, M. S.; Smalley, R. E.; Wharton, L.; Levy, D. H.; *J. Chem Phys.* **1976**, 65, 1216.
57. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press: Frome, 1994; p.774.
58. Mertz, A.; Ruf, M. W.; Hotop, H.; *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3467.
59. Weaver, A.; Neumark, D. M.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1992**, 92, 5. Mackenzie, S. R.; Softley, T. P.; *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 10609.
60. Beaglehole, D. J; in *Fluid Interfacial Phenomena*, C. A.Croxtton Ed, Willey: New York, ch.11, 1986; p 10.
61. Weitzel, K. M.; Booze, J. A.; Baer, T.; *Chem. Phys.* **1991**, 150, 263.
62. Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; A. J.; Zidan, M. D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 3877.
63. Auerbach, D. J.; *Atomic and Molecular Methods*, ed. G. Scoles, **1992**, 2, 444.
64. Saecker, M. E.; Govoni, S. T.; Kowalski, D. V.; King, M. E.; Nathanson, G. M.; *Science* **1991**, 252, 1421.
65. Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; A. J.; Zidan, M. D.; *Faraday Discuss.* **1993**, 96, 245.
66. Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; A. J.; Zidan, M. D.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 45.
67. King, M. E.; Nathanson, G. M.; Hanning-Lee, M. A.; Minton, T. K.; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1026.
68. Dagan, S.; Amirav, A.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, 4, 869.
69. Danon, A.; Amirav, A.; *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes* **1993**, 125, 63.
70. Dagan, S.; Danon, A.; Amirav, A.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, 113, 157.
71. Levine, M. J.; Schwarz, J. A.; *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 638. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press: Frome 1994, 969.
72. Cohen, S.R.; Naaman, R.; Sagiv, J.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2757. Cohen, S. R.; Naaman, R.; Balint-Kurti, G. G.; *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 269.
73. Koloney, E.; Amirav, A.; *Chem. Phys.* **1983**, 82, 269.
74. Sharfin, W.; Johnson, K. E.; Wharton, L.; Levy, D. H.; *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1292.