

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são apresentados: i) as características das instalações experimentais utilizadas para o estudo do processo de dessorção laser e ii) os princípios básicos da técnica de tempo-de-vôo com extração contínua e retardada.

2.1

Espectrômetros de massa

Os espectrômetros de massa são instrumentos analíticos que convertem moléculas e átomos neutros em íons e em seguida os separa por suas razões massa / carga (m/q). A informação obtida é geralmente mostrada na forma de um espectro de massa, que é um gráfico de abundâncias relativas dos íons em função de m/q , ou na forma de tabela.

Durante vários anos o uso dos espectrômetros de massa se restringiu à análise de gases ou compostos voláteis e foram utilizados inicialmente nos estudos de compostos extraídos de produtos naturais e na síntese orgânica. Nas últimas décadas foram desenvolvidas várias técnicas de ionização que produzem íons de moléculas intactas (*soft ionization*), tanto a partir de fase líquida como de sólida, dispensando a necessidade de volatilizar as amostras previamente. A principal consequência prática destas técnicas é a sua capacidade de analisar compostos de massas moleculares elevadas, incluindo peptídeos e proteínas, nucleotídeos e outras macromoléculas biológicas.

Os espectrômetros de massa possuem três partes fundamentais: a fonte de íons, o analisador e o sistema de detecção de íons. Na Figura 2.1 são mostrados de forma esquemática os passos a serem seguidos na análise com espectrômetros de massa de amostras em fase gasosa ou condensada.

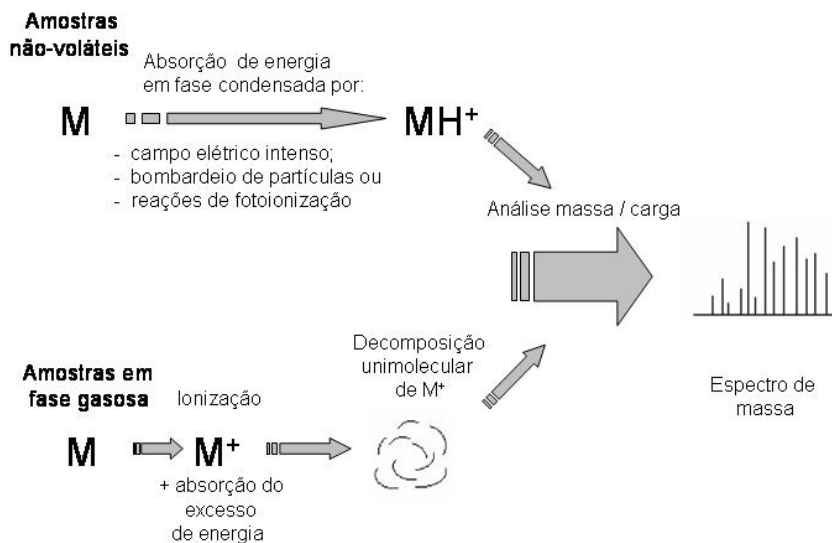


Figura 2.1. Diagrama da análise por espectrometria de massa de amostras em fase gasosa ou condensada.

Descrições mais detalhadas das diferentes fontes de ionização, dos analisadores e dos sistemas de detecção de íons podem ser encontradas em [10]. No presente trabalho foram utilizados espectrômetros de massa com analisadores de íons do tipo tempo-de-vôo.

2.2

Técnica de tempo-de-vôo

O princípio de funcionamento dos espectrômetros de massa por tempo-de-vôo baseia-se na medição precisa do tempo necessário para que um íon percorra a distância entre a fonte de íons e o detector. Todos os íons de mesma carga recebem o mesmo aumento de energia cinética durante a fase de extração; aqueles que possuem razões m/q distintas são separados em grupos de acordo com as suas velocidades ao atravessarem as regiões de aceleração e livre de campo. Os íons de razões m/q baixas chegam no detector antes dos íons de m/q elevadas, porque os últimos têm velocidades menores.

Na Figura 2.2 é mostrado um diagrama de um espectrômetro de massa por tempo-de-vôo. Em uma análise simplificada, as energias iniciais dos íons (alguns eV) são consideradas desprezíveis em relação à energia cinética qU ganha através

do potencial acelerador U . A velocidade final (v) dos íons na região de aceleração é:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (2.1)$$

A medida do tempo-de-vôo (TOF) dos íons desde a fonte de íons (alvo) até o detector (situado a uma distância L da região aceleradora de comprimento desprezível) permite calcular v :

$$TOF = L/v \quad (2.2)$$

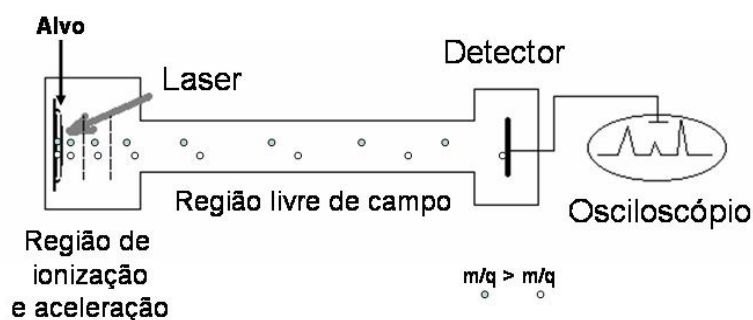


Figura 2.2. Diagrama de um espectrômetro de massa por tempo de voo.

As razões m/q podem ser calculadas com maior exatidão, e mais facilmente, quando o espectro de massa é calibrado pelos TOF de outros íons de valores de m/q conhecidos.

2.3

Espectrômetros de massa utilizados

No presente trabalho foram utilizados dois espectrômetros: um não comercial aqui chamado de PUC-1 e um comercial tipo Bruker BIFLEX III. A seguir são descritas as características de cada espectrômetro.

2.3.1

Espectrômetro PUC-1

O espectrômetro PUC-1 foi desenvolvido pelo grupo de Espectrometria de Massa do Laboratório Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O esquema do espectrômetro PUC-1 pode ser observado na Figura 2.3. Os principais componentes do espectrômetro são: o sistema óptico, a câmara de análise, o sistema de aceleração e o sistema de aquisição. Os diferentes elementos representados na Figura 2.3 são: 1) semi-espelho, 2) atenuador, 3) espelho, 4) lente de quartzo, 5) fotodiodo, 6) caixa de retardo, 7) comutador, 8) gerador de pulso, fontes de alta tensão (HV1 e HV2) e discriminador de fração constante (CFD).

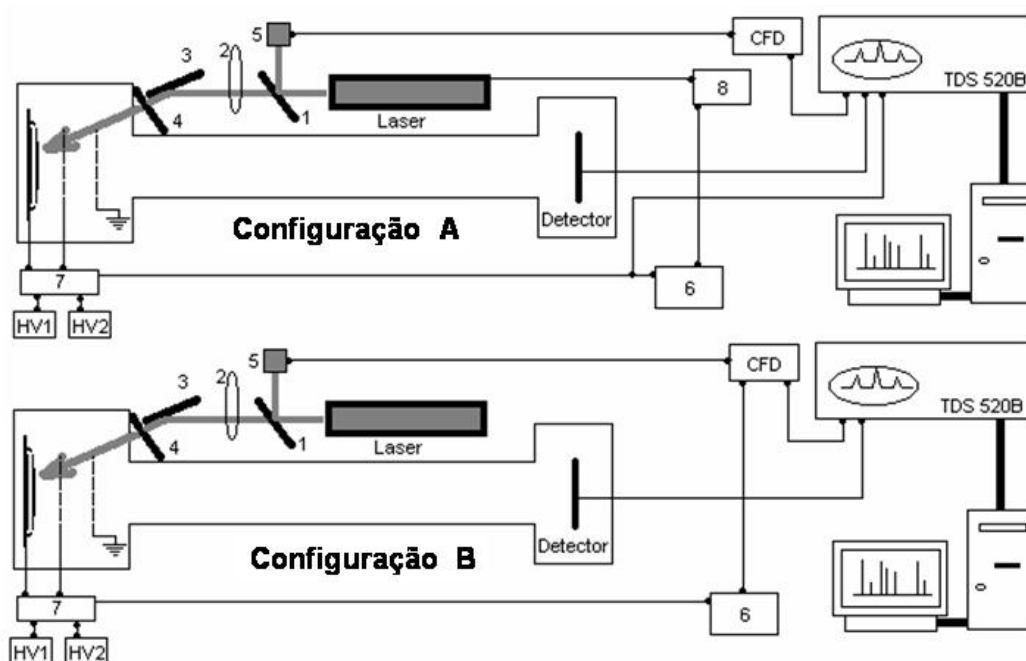


Figura 2.3. Esquema modular do espectrômetro PUC-1.

Duas configurações são utilizadas no estudo do processo de dessorção laser utilizando a técnica de tempo de voo com extração retardada: configuração A) para tempos de retardo (τ) de 0 a 180 ns e configuração B) para τ de 180 a 1200 ns. Na configuração A, o processo é iniciado pelo gerador de pulsos (8) que aciona o laser ($\lambda = 337$ nm) e o sistema de extração de íons. O pulso de radiação laser atravessa o semi-espelho (1) que reflete 25% da intensidade do pulso na direção do fotodiodo (5); os outros 75 % são dirigidos a um atenuador de luz (2) que permite regular a intensidade da radiação laser sobre o alvo. A radiação é focalizada sobre a superfície da amostra por uma lente de quartzo (4). Os íons dessorvidos da amostra são acelerados ao longo de duas regiões, no interior das

quais os campos elétricos são criados pelos potenciais HV1 e HV2 aplicados respectivamente nas duas grades de aceleração (distâncias d_1 e d_2). Percorrem em seguida o tubo de voo livre (de comprimento L) e são coletados por um detector de placas de micro-canais (MCP). A radiação refletida no semi-espelho (1) incide sobre o fotodiodo (5) que gera o sinal de início do tempo de voo. Os sinais provenientes do fotodiodo (após serem triados e conformados pelo CFD) e do detector MCP são coletados pelo sistema de aquisição (osciloscópio digital + interface + computador) para gerar o espectro de tempo-de-voo. O espectro de tempo-de-voo é posteriormente calibrado e transformado num espectro de m/q . A configuração B se diferencia da configuração A quanto ao início do processo: em B o disparo do laser aciona o fotodiodo que gera o pulso de extração.

O sistema PUC-1 utiliza um laser de nitrogênio modelo VSL-337ND-S da Laser Science Inc., Franklin, Ma. USA. As características do laser são: largura do pulso < 4 ns, energia do pulso de $300 \mu\text{J}$, estabilidade de energia pulso a pulso (10 Hz) $< 3.5\%$ e frequência de repetição interna do pulso de 0 - 30 Hz e externa de 0 - 60 Hz. O sistema utiliza um atenuador variável (construído por Oriel, Stratford, CT, USA) formado por um disco de quartzo recoberto com uma camada metálica de espessura variável em função do ângulo de giro (a curva de calibração do atenuador encontra-se no Anexo A). A pressão de trabalho do espectrômetro é de 10^{-6} mbar.

A grade de aceleração do sistema PUC-1 têm espessura de $3.8 \mu\text{m}$ com células quadradas de $18,5 \times 18,5 \mu\text{m}^2$ (90 % de transmissão), fabricadas por Buckbee-Meers, USA. O PUC-1 utiliza o comutador HTS 300, fabricado por Behlke Electronic, Kroonberg, Alemanha, cujas características do pulso de alta tensão estão também no Anexo A.

As fontes de alimentação são do tipo HCN 14-20000 e 35-35000, com estabilidade $< \pm 1 \cdot 10^{-5}$ kV do valor nominal, fabricadas pela FUG, Alemanha. O osciloscópio utilizado é o TDS 520 B (Tektronix, USA) com 4 canais, 500 MHz de largura de banda, 10^9 amostragens por segundo e interfase GPIB. A interface utilizada foi a placa GPIB (General Purpose Interfase Bus), modelo PC IIA compatível com IEEE 488.1 e 488.2. A taxa de transferência da placa GPIB é de 300 kbyte/s. As aquisições foram controladas por programas desenvolvidos no Laboratório em LabView 5.1 (National Instruments, Austin, TX).

2.3.2

Espectrômetro Bruker/BIFLEX-III.

O espectrômetro Bruker/BIFLEX-III é um espectrômetro comercial (Bruker Daltonics, USA), com dois estágios de aceleração e um espelho eletrostático, todos sem grades que delimitem a região com campo (Figura 2.4). O princípio de funcionamento é muito similar ao PUC-1, com a diferença de que os tempos de retardo não podem ser quantificados: a escala disponível ao usuário é qualitativa.

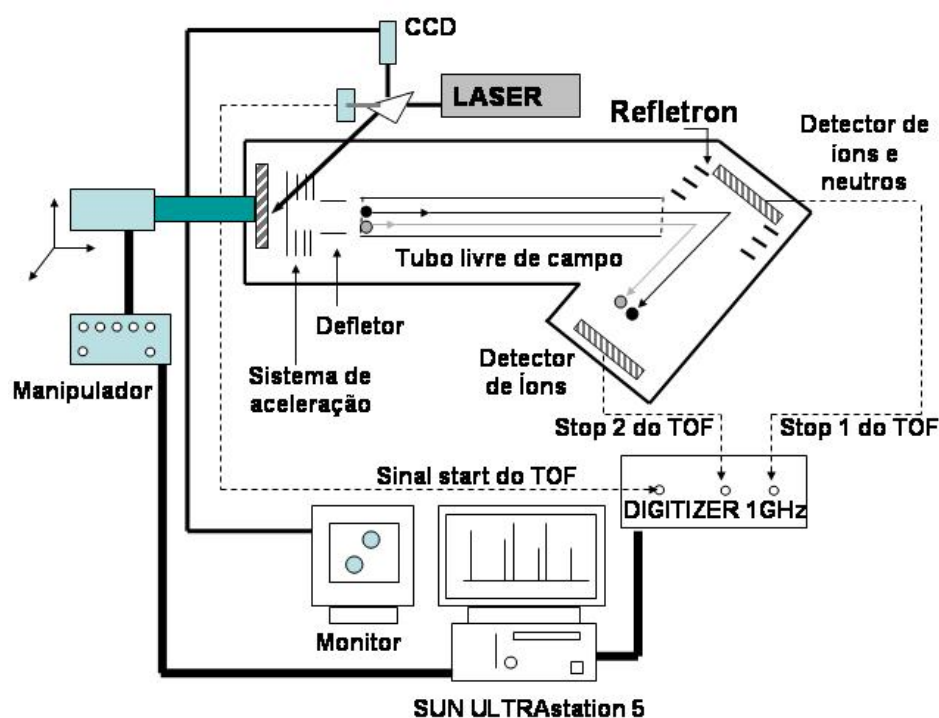


Figura 2.4. Esquema do espectrômetro Bruker/BIFLEX-III.

O espectrômetro pode ser operado no modo linear (distância de voo livre $L = 120$ cm) ou no modo refletido (distância voo livre $L = 270$ cm). Utiliza um laser de nitrogênio modelo VSL-337i (Laser Science Inc.), um atenuador variável (análogo ao do PUC-1), fontes de tensão de até ± 20 kV, um digitalizador de 1 GHz (LeCroy) acoplado a um computador SUN ULTRASTATION 5. Todo o processo de operação é controlado pelo programa XACQ 4.0. A pressão de trabalho do espectrômetro é de 10^{-7} mbar.

O sistema possui um sistema de introdução de amostras e fonte de íons modelo SCOUT; a movimentação da amostra é completamente controlada por

computador, de forma que qualquer ponto do alvo (30 mm de diâmetro) pode ser irradiado pelo laser. Uma câmara de vídeo CCD (*Charge Coupled Device*) acoplada a um monitor permite a observação da amostra dentro do espectrômetro com alta resolução ($< 10 \mu\text{m}$). O desenho especial dos eletrodos de aceleração sem grades da SCOUT permite uma alta transmissão dos íons e evita a formação de picos-artefatos.

O Bruker/BIFLEX-III também possui um sistema de deflexão dos íons. Este sistema tem a finalidade de aumentar a sensibilidade para íons de massas altas, ao defletir os íons de massa baixa e conseqüentemente evitando a saturação do detector. O defletor é montado a aproximadamente 10 cm da fonte de íons e consiste de 2 eletrodos separados de 10 mm que podem gerar um campo elétrico perpendicular ao feixe de íons de até 2kV/cm num curto período de tempo. Este campo elétrico, ortogonal ao eixo do espectrômetro, deflete os íons de forma que não possam incidir sobre o detector.

2.4

Equações de tempo-de-vôo

Na maioria dos espectrômetros de massa por tempo-de-vôo convencionais a aceleração ou extração dos íons ocorre de forma contínua, ou seja, a extração ocorre pela ação de um campo elétrico externo uniforme e constante no tempo. Embora todos os íons acelerados e de mesma carga recebam o mesmo incremento de energia cinética, a distribuição de velocidades iniciais de íons da mesma razão m/q faz com que os íons emitidos com maior energia cheguem ao detector antes dos emitidos com menor energia, diminuindo a resolução em massa dos espectros.

A técnica de extração retardada permite variar os tempos de vôo relativos dos íons de uma mesma massa aplicando o campo elétrico extrator com um certo retardo, τ , com relação à emissão dos íons. Desta forma, os íons dessorvidos rápidos têm uma aceleração média menor do que os lentos por permanecerem menos tempo sob a ação do campo elétrico extrator.

O início da técnica de extração retardada data de 1955 quando Willey e MacLaren [11] estabeleceram os princípios para a focalização temporal. Graças a esta técnica pode-se:

- determinar as velocidades iniciais dos íons emitidos

- aumentar o poder de resolução dos espectrômetros de massa

Nas décadas de 80 e 90, campos elétricos extratores pulsados foram utilizados em espectrômetros de massa que empregam a ionização por laser [12, 13] e por electrospray [14, 15]. Atualmente a técnica de extração retardada é amplamente utilizada tanto na análise de macromoléculas [16-21] como em estudos de dessorção laser de sólidos inorgânicos [8, 9].

2.4.1

Descrição das equações de tempo-de-vôo

A dinâmica dos íons dentro de um espectrômetro por tempo-de-vôo é tratada, por simplicidade, somente na direção axial desde a superfície do alvo ($z = 0$) até o detector ($z = z_{det}$). Nesta aproximação, são consideradas apenas as componentes axiais da velocidade inicial (v_o) e do campo elétrico, ou seja, aquelas perpendiculares à superfície do alvo.

De forma geral o tempo de vôo de um íon pode ser escrito como:

$$TOF = \int_0^{z_{det}} \frac{dz}{v(z)} \quad (2.3)$$

onde $v(z)$ é a componente axial da velocidade do íon na coordenada z . Se o campo elétrico do espectrômetro depende do tempo e da posição, $\varepsilon(t, z)$, a 2ª lei de Newton para um íon de carga q e massa m é:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = q \varepsilon(t, z) \quad (2.4)$$

No caso de espectrômetros de massa com várias regiões de campos elétricos uniformes, a equação (2.4) pode ser resolvida região por região. Se definimos $d_n = z_n - z_{n-1}$ como a espessura e $\Delta U_n = U_n - U_{n-1}$ como o potencial da n -ésima região, o campo elétrico é:

$$\varepsilon_n(t) = \frac{\Delta U_n(t)}{d_n} \quad (2.5)$$

O TOF total é dado pela soma dos TOFs, t_n , correspondentes a cada região:

$$TOF = \sum_n t_n \quad (2.6)$$

Se na região n o campo elétrico não depender do tempo, $\varepsilon_n(t, z) = \varepsilon_n(z)$, a velocidade do íon dentro desta região (posição z dentro da região n) é determinada por:

$$v_n^2(z) = v_{n-1}^2 + \frac{2q}{m} \int_{d_{n-1}}^z \varepsilon(z) dz \quad (2.7)$$

Se o campo elétrico depender do tempo, $v(t)$ e $z(t)$ serão calculados integrando a equação (2.4), e a partir destes, será determinado o valor de t_n .

2.4.2

Descrição das equações de tempo-de-vôo com extração contínua e retardada

Um esquema simplificado de um espectrômetro de massa com extração retardada é apresentado na Figura 2.5. Nele, a primeira região de aceleração pode ser dividida em três etapas: a) região inicial onde os íons são fracamente acelerados, b) região onde é aplicado o campo elétrico variável no tempo, $\varepsilon(t)$, devido ao aumento potencial no porta-alvo e c) região onde os íons sentem o campo elétrico intenso, ε_1 , constante no tempo. A segunda região de aceleração possui um campo elétrico uniforme e constante no tempo, ε_2 , e a terceira região é livre de campo.

A expressão do tempo-de-vôo pode ser expandida até a 2ª ordem em v_0 e escrita em função das distâncias das regiões de aceleração (d_1 e d_2) e da livre de campo (L), do tempo de retardo (τ), do potencial do alvo (inicialmente, U_0 , e depois do tempo de retardo τ , U_1), do potencial da primeira grade (U_0), da massa (m) e da carga (q) do íon:

$$\text{TOF}(\tau, v_0) = \text{TOF}(0,0) + \tau + \left(\eta \tau - \frac{2d_1}{v_R} \right) \left(\frac{v_0}{v_R} \right) + \left(\tau - \frac{\eta d_1}{v_R} \right) \left(\frac{v_0}{v_R} \right)^2 \quad (2.8)$$

onde:

$$\eta = R\sqrt{R} \frac{L}{2d_1} + \frac{R}{1+\sqrt{R}} \frac{d_2}{d_1} - 1, \quad (2.9)$$

$$v_R = \sqrt{\frac{2q}{m}(U_1 - U_0)}, \quad R = \frac{U_1 - U_0}{U_1}$$

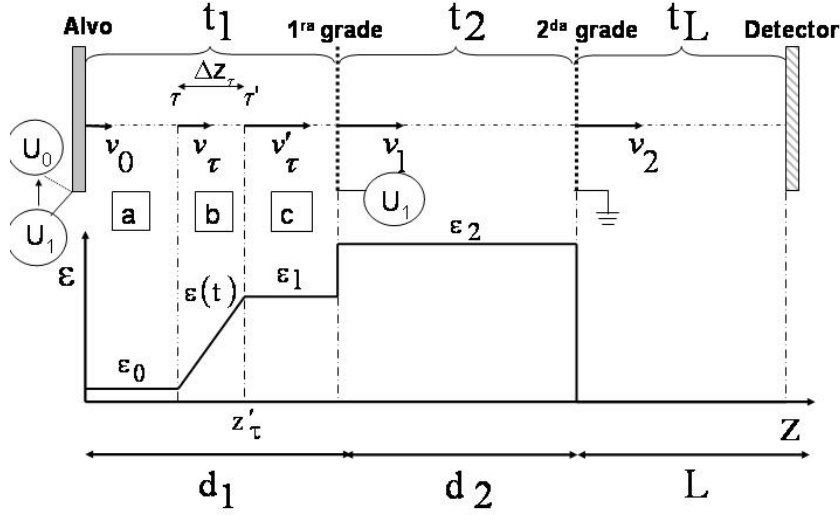


Figura 2.5. Acima: geometria de um espectrômetro de tempo de voo com três regiões. Embaixo: variação do campo elétrico que atua sobre um íon dentro do espectrômetro.

TOF(0,0) é o tempo de voo de um íon emitido com velocidade inicial ($v_o = 0$) e extraído no instante da sua criação ($\tau = 0$):

$$\text{TOF}(0,0) = \frac{d_1}{v_R/2} + \frac{d_2}{v_R/2} \left(\frac{\sqrt{R}}{1 + \sqrt{R}} \right) + \frac{L}{v_R} \sqrt{R} \quad (2.10)$$

Esta expressão exata representa a soma dos intervalos de tempo que tal íon leva para percorrer as distâncias d_1 , d_2 e L , respectivamente. O $\text{TOF}(0, v_o)$ corresponde ao tempo-de-voo máximo de um íon num espectrômetro de massa linear com extração contínua.

O método de determinação das velocidades iniciais proposto por Vestal et al [18] baseia-se na suposição de que $\tau \ll d_1/v_0$ e $v_0 \ll v_R$. Os termos de 2ª ordem na equação (2.8) podem então ser desprezados e a velocidade inicial é determinada pelo coeficiente angular da função $(\text{TOF}(\tau, v_o) - \tau)$ vs τ :

$$\frac{d(\text{TOF}(\tau, v_o) - \tau)}{d\tau} = \eta \frac{v_0}{v_R} = \frac{v_0}{v_{ref}} \quad (2.11)$$

onde

$$v_{ref} = \frac{v_R}{\eta} = \frac{1}{R^{3/2} \frac{L}{2d_1} + \frac{R}{1 + \sqrt{R}} \frac{d_2}{d_1} - 1} \sqrt{\frac{2q}{m} (U_1 - U_0)} \quad (2.12)$$

A equação (2.8) também pode ser usada para analisar a distribuição de velocidades iniciais.

2.4.3

Aperfeiçoamentos da técnica de tempo-de-vôo

Apesar da relativa simplicidade de funcionamento dos espectrômetros de massa por tempo-de-vôo, com extração contínua ou retardada, algumas considerações experimentais têm que ser levadas em conta para aprimorar seu desempenho. Vários fatores afetam a resolução nos espectrômetros de tempo-de-vôo modernos [20, 22].

Na referência [20] foi desenvolvido um modelo matemático para analisadores de íons por tempo-de-vôo que calcula o tempo de vôo em função da razão m/q , das posições e velocidades iniciais dos íons, das voltagens aplicadas e da geometria do instrumento. A partir da expansão em série da expressão obtida, a aproximação de 1ª ordem permite analisar as condições de focalização e o poder de resolução para diferentes geometrias e voltagens aplicadas.

Para o caso da extração retardada, vários trabalhos reportam a importância do campo de fuga na dinâmica dos íons [23, 24]. O campo de fuga é significativo na primeira região de aceleração, principalmente antes do potencial elétrico ser pulsado. Uma descrição mais detalhada deste efeito para o caso de espectrômetros de massa com duas regiões de aceleração é descrita em [25, 26].

A utilização de espelhos eletrostáticos (ver a descrição teórica em [27]), a deflexão de íons de massa pequena (seção 2.3.2) e a pulsação do detector são aprimoramentos também utilizados para aumentar o poder de resolução e a sensibilidade do espectrômetro.