

Capítulo 3

Caracterização da dessorção induzida por laser ultravioleta

Neste capítulo é apresentado um modelo térmico para descrever a evolução do plasma gerado por dessorção laser de policristais de iodeto de cério nos primeiros instantes de sua expansão ao vácuo. Um novo método é proposto para determinar a velocidade inicial dos íons dessorvidos de dois sólidos de constituições bem diferentes em função da intensidade do laser: um filme de policristais de CsI e um depósito de moléculas de insulina dispersas numa matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (ACHC).

3.1

Introdução

A dessorção de sólidos é um fenômeno em que participam vários processos físicos, tanto na fase condensada como na fase vapor do material. Na fase condensada é necessário considerar a reflexão e a absorção da radiação laser pelo sólido, assim como a condução térmica (durante e após a transferência de calor pela radiação) e a sublimação parcial do sólido. Iniciada a mudança de fase, começa a absorção e a reflexão da radiação laser pelo vapor formado: este reduz a intensidade do laser (fluxo energético) que chega ao sólido, mas causa, por sua vez, o seu próprio aquecimento e ionização. A grande pressão no plasma provoca a sua rápida expansão, diminuindo a densidade e a temperatura.

Vários esforços foram realizados para descrever o processo de ablação laser: i) modelos analíticos, baseados na absorção auto-regulada por meio do processo inverso de bremsstrahlung [28], modelos que funcionam bem quando a intensidade do plasma é suficientemente elevada para ionizar completamente o plasma nos primeiros instantes do pulso; ii) modelos onde a absorção reduz a quantidade de material extraído [29] (sem considerar o aquecimento ou evaporação na fase

gasosa); iii) modelos que consideram a fotoabsorção (fotoionização dos estados excitados) e processos de colisão que conduzem a formação de um plasma [30]; iv) modelos que incluem a diminuição da radiação pelo processo inverso de bremsstrahlung [31]; e v) modelos numéricos que consideram o aquecimento e a evaporação do sólido, assim como o aquecimento, a ionização e a expansão do vapor formado [32].

Os principais métodos para medir as velocidades iniciais são: i) método de fotoionização [33], ii) método da zona livre de campo [34], iii) método do espelho eletrostático [35, 36], iv) método direto [37], v) método das placas eletrostáticas defletoras [38] e vi) método de extração retardada [19, 21]. Os três últimos baseiam-se na espectrometria de massa que, como técnica de diagnóstico do plasma, tem a capacidade de fornecer simultaneamente informações da composição do plasma e da dinâmica dos íons gerados. O método de extração retardada permite acompanhar a evolução da velocidade dos íons de uma dada massa, fornecendo os valores das velocidades dos íons em diferentes momentos da expansão do plasma.

3.2

Modelo térmico de dessorção de policristais de CsI

No modelo em questão, o tratamento numérico da geração, da evolução térmica e da expansão do plasma foi realizado em três etapas: aquecimento do sólido, interação da radiação laser com o plasma formado e dinâmica dos íons Cs^+ dentro do espectrômetro de massa. A velocidade de propagação do plasma é considerada constante após a irradiação laser (não se considera a expansão adiabática).

3.2.1

Aquecimento do sólido antes da sublimação

Ao penetrar no sólido, a radiação é absorvida e sua intensidade decresce com a profundidade x , segundo a lei $I = I_o \exp(-k_a x)$. O diâmetro da região irradiada pelo pulso laser é de aproximadamente 50 μm , comprimento muito maior que a profundidade de penetração do laser de nitrogênio ($\lambda = 337 \text{ nm}$) dentro de alvos

policristalinos de CsI ($k_a^{-1} = 0,25 \mu\text{m}$, medido experimentalmente). A título comparativo, valores de $k_a^{-1} = 0,12 \mu\text{m}$ encontram-se reportados na literatura para cristais de CsI [39]. A região irradiada assemelha-se pois a um cilindro de base muito maior que a altura, fato que justifica o uso da equação unidimensional de difusão do calor para a descrição da evolução temporal e em profundidade da temperatura do sólido:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (1 - R) k_a I e^{-k_a x} \quad (3.1)$$

onde ρ , C , k , K , e R são a densidade, o calor específico, o coeficiente de absorção, a condutividade térmica e a reflexão do material, respectivamente. Tomando como valores característicos $\rho = 4,51 \text{ g cm}^{-3}$, $C = 0,173 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $K = 1,05 \times 10^2 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $k_a^{-1} = 0,25 \mu\text{m}$, $I = 7,6 \times 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ e $R_{li} = 0,04$ [40], a temperatura da superfície T_s cresce quase linearmente a partir da temperatura inicial $T_o = 300 \text{ K}$ até a temperatura de ebulição do CsI $T_b = 774 \text{ K}$ (a 10^{-6} mbar) em $4,5 \times 10^{-3} \text{ ns}$, intervalo de tempo que é quase três ordens de grandeza inferior à duração do pulso laser ($< 4 \text{ ns}$ para lasers de nitrogênio). Neste intervalo de tempo ($4,5 \times 10^{-3} \text{ ns}$), a temperatura dentro do cristal decresce exponencialmente em função da profundidade x , indicando que o processo de difusão é muito mais lento que o processo de deposição de energia. A temperatura do sólido alcançaria valores de 10^5 K se não ocorresse nenhuma mudança de fase até o final do pulso de radiação laser, evidenciando que a emissão de material aquecido é inevitável dentro deste lapso de tempo.

3.2.2

Sublimação, ionização e aquecimento do vapor

Dois processos de aquecimento do plasma são considerados neste modelo, o processo inverso de bremsstrahlung e a ionização multifotônica (Anexo B). Cálculos realizados mostram que o aquecimento pelo processo inverso de

bremsstrahlung [41,42] é desprezível; ao contrário, o processo de ionização multifotônica resulta ser predominante.

Para descrever o processo de absorção da radiação laser através de um modelo simples, considera-se a mesma seção eficaz de absorção para átomos e íons:

$$\sigma_p = 7,9 \times 10^{-18} \left(\frac{E_I^*}{h\nu} \right)^3 \left(\frac{I_H}{E_I^*} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde I_H é o potencial de ionização para o hidrogênio e E_I^* é a energia de ionização típica para estados excitados que podem ser ionizados (ver Apêndice B). Considera-se E_I^* igual à energia dos fótons do laser $h\nu$. A energia dos fótons de $\lambda = 337 \text{ nm}$ é de 3,68 eV, dando como resultado $\sigma_p = 1,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

A temperatura da superfície do sólido, sem levar em conta a difusão térmica para o interior deste, varia com o tempo da seguinte forma [43]:

$$T_s(t) = T_0 - \frac{L_f}{C} + \frac{k_a}{\rho C} \int_0^t I_s(\tau) d\tau \quad (3.3)$$

onde I_s é o fluxo de energia na superfície no instante τ e L_f é o calor de fusão. Definindo N como a densidade média e l a espessura do plasma, então I_s representa o balanço de três contribuições: irradiação pelo laser (atenuado pelo plasma), irradiação do plasma e resfriamento por vaporização.

$$I_s = (1 - R_{lp})(1 - R_{lt})I_l \exp\left(\frac{-\sigma_p Nl}{\cos \theta}\right) + (1 - R_{pt})I_p - \frac{d(Nl)}{dt} L_v \quad (3.4)$$

aqui I_l é a intensidade do laser, θ é o ângulo de incidência do laser, $I_p = \sigma T^4(1 - \exp(-\sigma_p Nl))$ é a intensidade de emissão do plasma, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, R_{lp} é o coeficiente de reflexão do plasma, R_{pt} é o coeficiente de reflexão do sólido da irradiação do plasma e L_v é o calor de vaporização por átomo. O fluxo de partículas que passam à fase gasosa é dado por:

$$\frac{d(Nl)}{dt} = P_v(T_b) \exp\left[\frac{L_v}{k} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T_s}} \quad (3.5)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e m a massa das partículas emitidas. A pressão de vapor $P_v(T_b)$ é controlada pela equação de Clausius-Clayperon [44, 45].

O material evaporado é adicionado ao plasma a uma temperatura igual a T_s . A temperatura do plasma é dada pela equação de balanço entre a energia absorvida

da radiação laser e a energia perdida por emissão do plasma; conseqüentemente, a taxa de variação de temperatura do plasma obedece à expressão:

$$\begin{aligned} & \frac{d(k_b T_p)}{dt} N l \gamma (Z+1) \cdot \left[\frac{M_a^2}{2} + \frac{1}{\gamma(\gamma-1)} \right] \\ &= I_l \left[1 + R_{lt} (1 - R_{lp}) \exp\left(\frac{-\sigma_p N l}{\cos \theta}\right) \right] \cdot \left[1 - (1 - R_{lp}) \exp\left(\frac{-\sigma_p N l}{\cos \theta}\right) \right] - (2 - R_{lp} - R_{pt}) I_p \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde M_a é o número de Mach do fluido do plasma e de acordo com Phipps et al [28], foi considerado igual à unidade. Foi considerada a fração de calor específico $\gamma = 1,33$. O primeiro termo da direita representa a energia acrescentada pela radiação laser (entrada e saída) e o segundo termo as perdas por emissão do plasma (fronteiras laser-plasma e plasma-alvo).

Supondo que o plasma se expanda ao vácuo com a velocidade do som, a velocidade com que a sua espessura aumenta é dada por:

$$\frac{dl}{dt} = \sqrt{\frac{\gamma(Z+1)k_b T_p}{m}} \quad (3.7)$$

As equações (3.3-3.6) que descrevem a evolução da temperatura da superfície e do material evaporado foram resolvidas numericamente. Nos cálculos foram utilizados os valores $R_{lp} = 0,25$ e $L_f = 90,8 \text{ J g}^{-1}$ [43] e os programas utilizados encontram-se no Anexo C.

As previsões do modelo foram estabelecidas para quatro intensidades da radiação laser (I_{01} - I_{04}), para posterior comparação com os resultados experimentais. Os cálculos foram realizados considerando que o pulso de radiação laser tem a forma gaussiana $I_s(t) = I_o \exp[-(t-t_{max})^2/t_o^2]$ (Figura 3.1a), com os valores numéricos $t_o = 2,2 \text{ ns}$ e $t_{max} = 10 \text{ ns}$.

A evolução da temperatura da superfície do sólido T_s (Figura 3.1b) mostra o rápido incremento de temperatura, o que faz com que $T_s \gg T_b$. A evolução das partículas dessorvidas (Figura 3.1c) segue aproximadamente a forma do pulso de radiação laser. Ao acabar o pulso de radiação laser, mais de 90 % do plasma já foi formado. A temperatura do plasma (Figura 3.1d) alcança valores até 20 vezes superiores aos da superfície do sólido.

A evolução da temperatura do sólido é praticamente a mesma nas quatro intensidades de radiação laser estudadas, inclusive para variações de intensidade da radiação laser de até um fator 2. A variação de intensidade do laser estudada

($I_{01-04} = 2,7, 1,6, 1,9$ e $1,5 \text{ GW cm}^{-2}$) implica em variações de até 10% da temperatura do plasma e 30% na quantidade de material evaporado. Este tipo de comportamento mostra a capacidade de auto-regulação do plasma e deve-se: 1) à pressão de vapor, que controla a velocidade de sublimação, 2) à emissão radiativa do plasma e 3) ao fato da refletividade do plasma aumentar com o aumento da intensidade do laser.

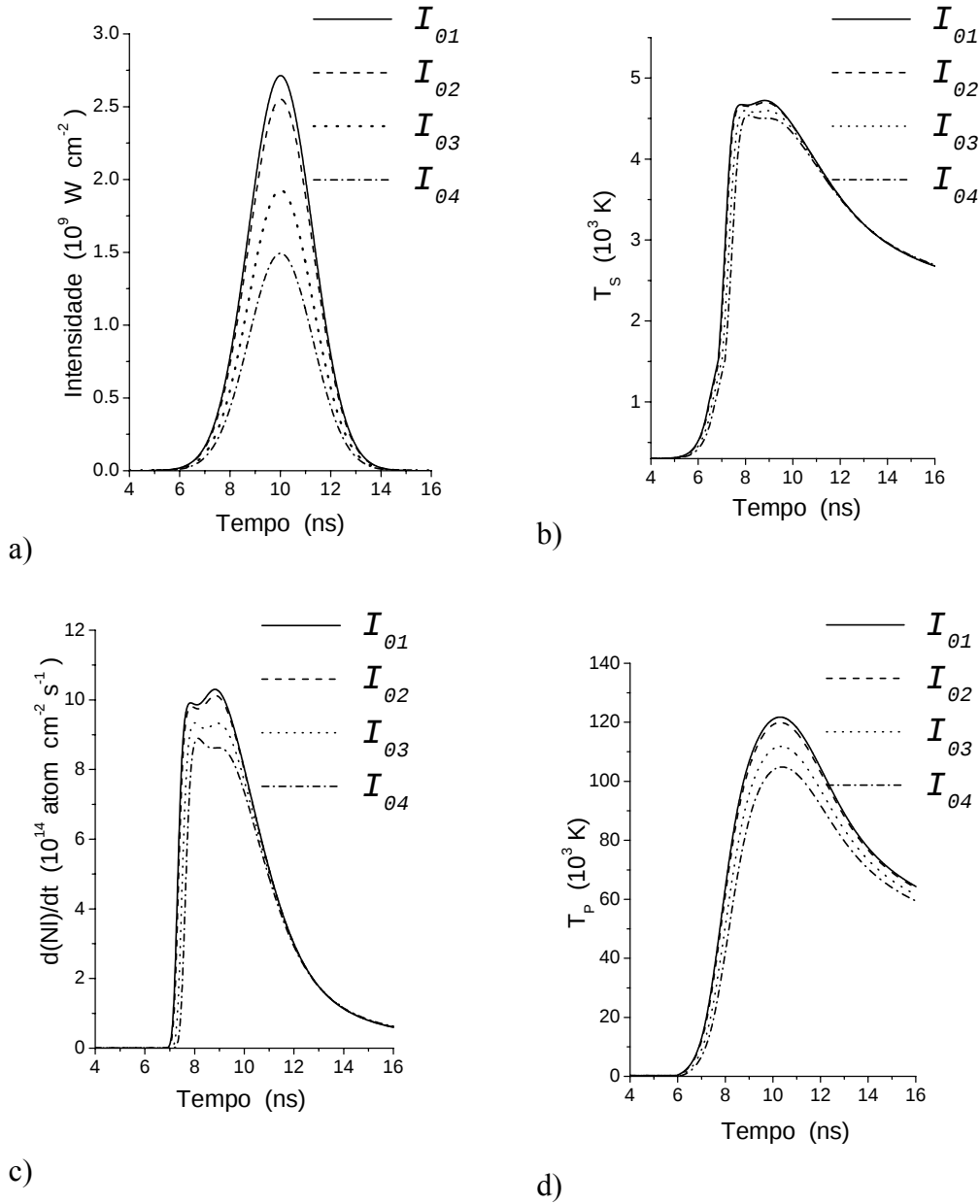


Figura 3.1. Predições do modelo térmico de ablação. Evolução temporal de: a) intensidade do pulso de radiação laser ($I_{01} - I_{04}$), b) temperatura da superfície do sólido (T_s), c) fluxo de partículas evaporadas (dNI/dt) e d) temperatura do plasma (T_p).

As altíssimas temperaturas observadas na Figura 3.1 para a temperatura do plasma ($\sim 10^5 \text{K}$) são atribuídas à superestimada seção de choque de fotoionização e a se ter considerado homogênea a densidade de material evaporado (N), quando na realidade existe um gradiente de temperatura dentro do plasma.

3.2.3

Dinâmica dos íons no espectrômetro de massa

Esta etapa começa durante a deposição de energia no plasma pela radiação laser, pois a movimentação iônica ocorre a partir de pico segundos. Supõe-se que o plasma evolua com velocidade de propagação dada pelo centro de massa e que ela permaneça constante até o campo extrator ser ativado. Pode-se então estimar a temperatura do plasma pela análise da forma do pico de tempo de voo quando o campo extrator é ativado.

Os parâmetros de entrada para o cálculo de simulação são a velocidade de propagação e a posição do centro de massa. Considera-se como velocidade de propagação do plasma aquela calculada a partir da temperatura do plasma no momento em que termina a radiação laser. As velocidades de propagação do plasma (v_p) para as intensidades de laser ($I_{01} - I_{04}$) utilizados foram de: 1390, 1384, 1357 e 1330 m/s, respectivamente. Nesta aproximação não é considerada a emissão de material do sólido após o pulso laser ter se extinguido. No modelo é suposto que a densidade do plasma seja constante e, desta forma, a posição do centro de massa pode ser também determinada pela equação (3.7). Em todos os casos, a posição calculada do centro de massa após acabar o pulso de radiação laser foi de cerca de 11 μm da superfície do sólido.

A distribuição de velocidades axiais para a simulação do pacote de íons evoluindo foi definida como uma função do tipo gaussiana deslocada:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{m(v - v_p)^2}{2k_b T_{cr}}\right) \quad (3.8)$$

onde T_{cr} é o parâmetro livre que controla a largura do sinal de tempo de voo. Esta grandeza representa a temperatura do plasma em expansão, onde o centro de massa se movimenta com velocidade v_p . Na simulação dentro do espectrômetro de massa,

foi considerada a influência do campo de fuga através das grades que delimitam as regiões de aceleração [25, 26].

A Figura 3.2 mostra a simulação do pico de tempo de voo dos íons Cs^+ para dois valores de retardo. Para retardos curtos (alguns nano segundos) existe uma boa correspondência entre o pico experimental e a simulação. Para retardos maiores, a componente rápida do pico de tempo de voo é bem descrita, porém não o é a componente lenta (cauda à direita do pico de tempo de voo). Para descrever a componente lenta seria necessário incluir a interação do plasma com a superfície do sólido após acabar o pulso de radiação laser e as colisões na pluma durante a expansão adiabática do plasma.

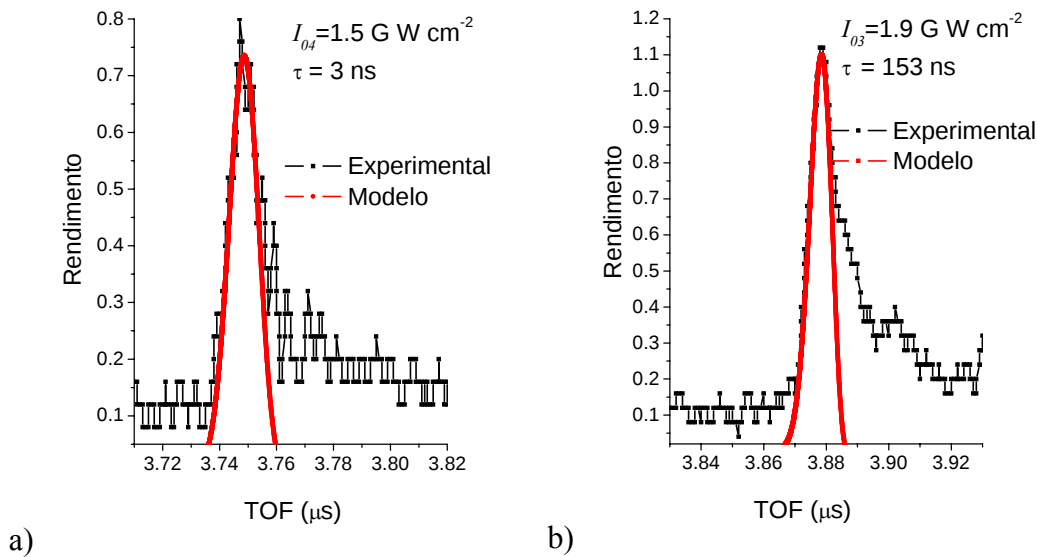


Figura 3.2. Simulação do pico de tempo de voo dos íons Cs^+ para valores de intensidade de pulso de radiação laser e retardos de: a) $I_{04} = 1,5 \text{ GWcm}^{-2}$ e $\tau = 3 \text{ ns}$ e b) $I_{03} = 1,9 \text{ GWcm}^{-2}$ e $\tau = 153 \text{ ns}$.

A evolução da temperatura do plasma é acompanhada através da variação de T_{cr} em função do tempo (Figura 3.3). Os resultados mostram que a variação da intensidade do pulso de radiação laser não afeta dramaticamente a evolução da temperatura do plasma, evidenciando uma vez mais o caráter auto-regulador do processo de ablação laser. A diminuição do parâmetro T_{cr} em função do tempo é esperada num processo de expansão ao vácuo.

O modelo térmico apresentado descreve os momentos iniciais da interação e da expansão do plasma gerado pela incidência da radiação laser sobre um sólido. Melhorias no modelo, tais como a inclusão de uma descrição tridimensional, a

suposição de uma pluma inhomogênea e a descrição adiabática da expansão, forneceriam resultados mais realistas para tempos de retardo maiores. Outra vantagem dessa análise mais completa é a previsão das distribuições angulares e sua comparação com resultados experimentais.

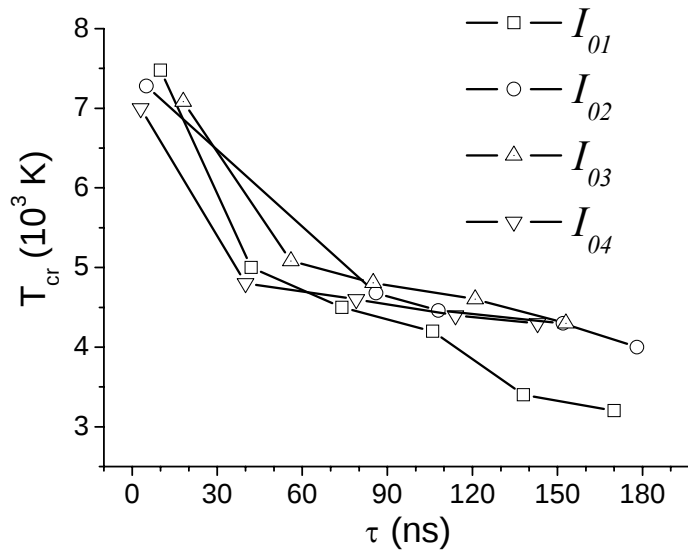


Figura 3.3. Evolução temporal da temperatura do plasma (T_{cr}) em função do tempo de retardo na extração, de acordo com o procedimento utilizado na Figura 3.2.

3.3

Método para determinar a velocidade inicial após o regime de colisão

Com o início da incidência do pulso de radiação laser, começa o processo de ablação caracterizado pela expansão do plasma ao vácuo. Neste processo, a temperatura do plasma diminui até que o equilíbrio térmico deixe de existir. Pode-se então considerar que os íons evoluam livremente com uma velocidade inicial (v_o) a partir de uma certa distância da superfície do alvo (d_o).

Na ausência de colisões na pluma, a velocidade axial inicial dos íons dessorvidos deve ser a mesma, independente do retardo aplicado. Na ablação, os íons são emitidos preferencialmente na direção perpendicular à superfície do sólido (axial); contudo devido às colisões no plasma durante a expansão, a velocidade radial aumenta e a velocidade axial diminui progressivamente até o início do regime de expansão livre, quando então permanecem constantes.

Como o número de partículas dessorvidas e a temperatura do plasma dependem da intensidade do laser, as condições para o início do regime de expansão livre também dependerão. Os íons secundários dessorvidos não devem sofrer a ação do campo elétrico externo (devido ao efeito de blindagem do plasma) enquanto não for atingida a expansão livre à distância $d_o(I)$ da superfície do alvo (espessura do plasma). Com estas considerações é possível modelar a evolução do tempo-de-vôo em função da intensidade do laser incluindo a dependência $d_o(I)$ na equação de tempo-de-vôo, que passa a ser:

$$TOF(d_o(I), \tau, v_o) = d_o(I) + TOF'(\tau, v_o) \quad (3.9)$$

onde $TOF'(\tau, v_o)$ é equivalente a expressão (2.8) da seção 2.4.2, com a substituição de d_I pelo $d_o(I)$. Dois casos foram analisados: os íons gerados durante a incidência de um pulso de radiação laser sobre policristais de CsI e sobre insulina em uma matriz de ACHC.

3.3.1

Regime de colisão em policristais de CsI

As características dos policristais de CsI podem ser vistas na seção 5.2.2. Três espécies foram estudadas para duas intensidades do laser: os íons Cs^+ , $(CsI)Cs^+$ e $(CsI)_2Cs^+$. A Figura 3.4 mostra a evolução do pico de tempo-de-vôo menos o retardo ($TOF - \tau$) destas três espécies para duas intensidades de laser ($I_1 = 0,92 \text{ GWcm}^{-2}$ e $I_2 = 2,16 \text{ GWcm}^{-2}$).

O presente cenário é proposto para explicar os resultados da simulação dos picos de tempos de vôo mostrados na Tabela 3.1. Durante o processo de radiação laser (por vários ns), o material na superfície aquecida do sólido sublima formando um plasma muito quente constituído por elétrons e por espécies atômicas neutras e ionizadas. O material ejetado afasta-se da superfície do sólido em forma de uma onda plana, que pode ser dividida em três regiões: a) a região frontal ou externa formada pelas partículas mais rápidas; b) a região central, caracterizada por uma alta pressão no plasma, capaz de produzir aglomerados e c) a região interna ou confinada, perto da superfície, com densidade, temperatura e abundância menores em relação à segunda região. Neste cenário, os íons atômicos Cs^+ existem nas três regiões do plasma, porém quanto maior for o tamanho do aglomerado $(CsI)_nCs^+$,

mais estreita será sua distribuição em torno do plano mediano da 2ª região (centro do plasma).

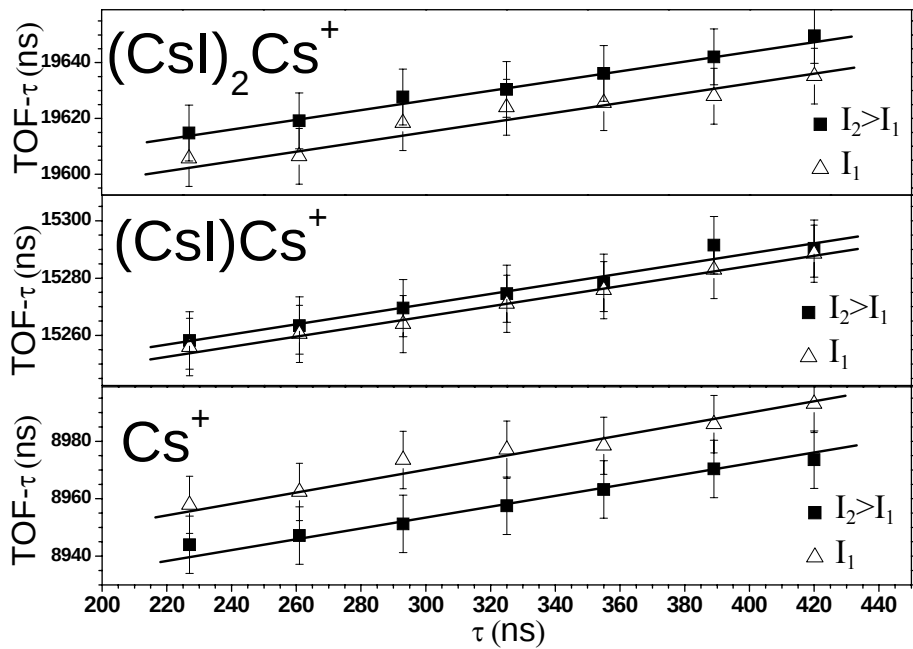


Figura 3.4. Valores de TOF- τ , em função de τ , para os íons $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ ($n = 0 - 2$).
As intensidades da radiação laser são: $I_1 = 0,92$ e $I_2 = 2,16 \text{ GWcm}^{-2}$. Note que os valores correspondentes a cada uma das intensidades estão sistematicamente superiores ao da outra.

	m [u]	v_0 [m/s]		d_0 [μm]	
		I_1	$I_2 > I_1$	I_1	$I_2 > I_1$
Cs^+	133	1117 ± 270	1052 ± 260	635 ± 42	520 ± 40
$(\text{CsI})_1\text{Cs}^+$	393	646 ± 175	661 ± 180	198 ± 12	206 ± 10
$(\text{CsI})_2\text{Cs}^+$	653	455 ± 150	516 ± 140	68 ± 11	82 ± 14

Tabela 3.1. Distâncias da superfície do alvo (d_o) e velocidades iniciais (v_o) dos íons $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ ($n = 0 - 2$), obtidas pelo método proposto a partir da parametrização dos espectros de tempo-de-vôo.
As intensidades da radiação laser são: $I_1 = 0,92$ e $I_2 = 2,16 \text{ GWcm}^{-2}$.

As partículas das diferentes espécies ionizadas mais afastadas da superfície do alvo (íons mais rápidos) geram o lado esquerdo do pico de tempo-de-vôo: elas se expandem na fronteira da pluma com pequena taxa de colisão e, com o aumento da

intensidade do laser, sua velocidade e seu número aumentam. Porém, este comportamento não é homogêneo: à medida que os íons ficam próximos da região central, sofrem mais colisões com o núcleo do gás (agregados mais pesados) durante sua expansão, e diminuem sua velocidade axial (ver Tabela 3.1).

Os aglomerados mais pesados, essencialmente $(\text{CsI})_2\text{Cs}^+$ neste caso, são formados por condensação na região central da nuvem e são muito sensíveis à intensidade da radiação laser. Necessitam um tempo típico de 150 ns para alcançar o regime de expansão livre, depois do qual não são mais formados.

Os valores de $d_o(I)$ e $v_o(I)$ aumentam com o aumento da intensidade do laser e estão relacionados com a diminuição do número das espécies menores que possuem velocidades maiores.

Os íons mais leves, Cs^+ e $(\text{CsI})\text{Cs}^+$, presentes na região confinada sofrem o maior número de colisões, aproximando-se do equilíbrio termodinâmico, o que explica que suas velocidades sejam maiores do que as da espécie $(\text{CsI})_2\text{Cs}^+$. Como eles permanecem juntos por um intervalo de tempo maior (300-600 ns), a distância que precisam percorrer para alcançar a expansão livre é também maior ($d_o(I) \sim 200$ -600 μm). A grande abundância dos íons Cs^+ na região confinada pode também explicar seu comportamento peculiar, onde os valores médios de v_o e $d_o(I)$ diminuem com o aumento da intensidade da radiação laser. Os íons $(\text{CsI})\text{Cs}^+$ mostram um comportamento intermediário entre os íons Cs^+ e $(\text{CsI})_2\text{Cs}^+$.

3.3.2

Regime de colisão em dessorção laser assistida por matriz

Uma das principais aplicações da ablação laser na análise de moléculas biológicas é a dessorção assistida por matriz (MALDI). Neste tipo de sistema, utiliza-se uma matriz que absorva a radiação laser, de peso molecular baixo e que seja doadora de prótons para ionizar a macromolécula de interesse (analito). Como caso característico para o estudo do regime de colisão foi utilizada a incidência de um pulso de radiação laser sobre um alvo de insulina em uma matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (ACHC).

Inicialmente preparou-se uma solução saturada de ACHC em acetonitrila / água (7:3 v/v). Utilizou-se uma concentração do analito (insulina) de 1,1 g/L, e o

solvente empregado foi uma solução aquosa 0,3 % de ácido trifluoracético (TFA). Os alvos foram preparados utilizando o método da “gota seca” (*dried droplet method* [46]) pingando 1 μL da mistura de 10 μL da solução do analito em 100 μL da solução da matriz.

Motivado pela equação (2.11), na Figura 3.5 é mostrada a evolução de $\text{TOF}-\tau$, isto é, o tempo de voo da insulina ionizada (TOF) menos o tempo de retardo τ , para várias intensidades de laser, em função de τ .

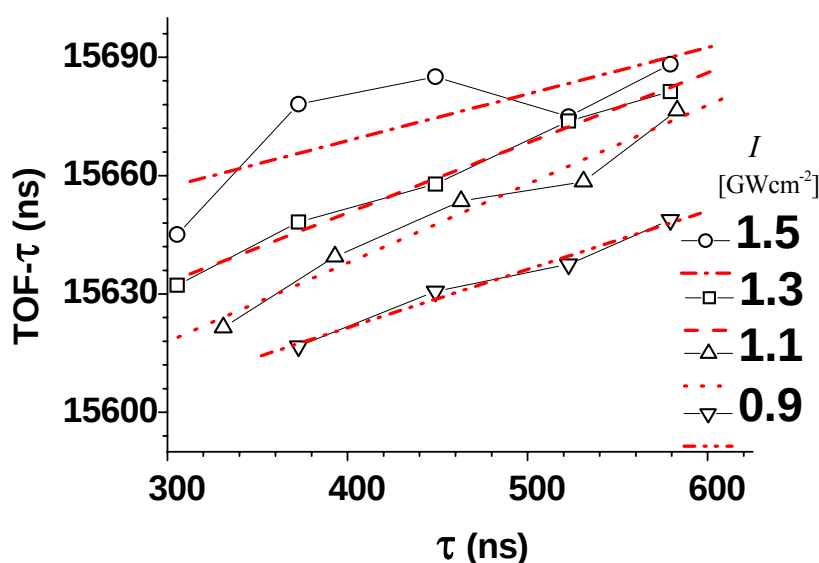


Figura 3.5. Valores de $\text{TOF}-\tau$, em função de τ , dos íons de insulina $(\text{M}+\text{H})^+$ para diferentes intensidades da radiação laser I (as unidades são GWcm^{-2}).

As distâncias $d_o(I)$ e as velocidades iniciais $v_o(I)$ são mostradas na Tabela 3.2 e comparadas com as velocidades previstas pelo método de Vestal (seção 2.4.2). Os valores calculados pelo método de Vestal são maiores do que os calculados no modelo proposto, uma vez que o modelo de Vestal considera que os íons podem ser acelerados pelo campo elétrico extrator (externo) mesmo quando a densidade do plasma é muito alta (pois não considera a blindagem do plasma). Os valores reportados na literatura utilizando o método de Vestal não têm especificados a intensidade da radiação laser utilizada [19, 21] e são menores do que os valores calculados neste trabalho. Nas referências [19, 21], encontrou-se $v_o = 311$ m/s, próximo aos valores correspondentes à irradiação laser de menor intensidade.

I [GWcm ⁻²]	v_o [m/s]	v_o [m/s]	d_o [μm]
	Método de Vestal	Método proposto	
0.9	404±122	362±110	50±15
1.1	643±95	573±85	75±11
1.3	633±35	576±32	115±6
1.5	442±196	414±184	180±20

Tabela 3.2. Distâncias da superfície do alvo (d_o) e velocidades axiais iniciais (v_o) dos íons de insulina (M+H)⁺ obtidas pelo método de Vestal e a partir da parametrização da evolução dos picos de tempo-de-vôo.

Os valores de $d_o(I)$ aumentam linearmente em função da intensidade do laser incidente (ver Figura 3.6). A extrapolação destes valores fornece $I_{limiar} = 0,69$ GWcm⁻² como a densidade de energia mínima para observar a ionização de moléculas de insulina numa matriz de ACHC.

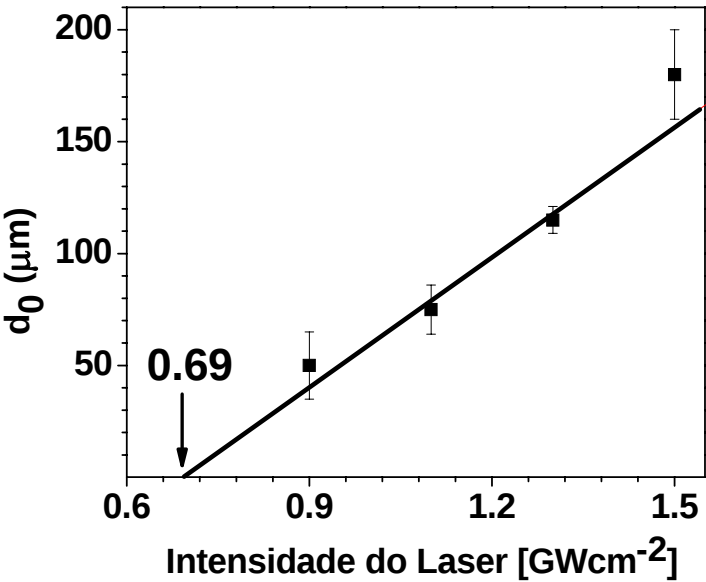


Figura 3.6. Distância da superfície do alvo ($d_o(I)$) onde começa o regime de expansão livre para diferentes intensidades do laser na dessorção de moléculas de insulina numa matriz de ACHC.

Para as intensidades de radiação laser de $I = 1,1-1,3 \text{ GWcm}^{-2}$ não são observadas diferenças significativas no valor de ν_o . No caso de $I = 1,5 \text{ GWcm}^{-2}$, o efeito das perdas de energia cinética por colisões é observado, assim como a redução da intensidade do pico de insulina $(M+H)^+$. Para intensidades de radiação laser superiores ao último valor, desaparece o pico de insulina $(M+H)^+$ e o aumento da intensidade da radiação laser se reverte em colisões, desexcitações e fragmentações da molécula de insulina.

3.4

Conclusões

A dessorção laser ultravioleta em dois materiais distintos foi descrita neste capítulo: a dessorção induzida por laser de materiais puros (LDI) e aquela em que o material de interesse está imerso em uma matriz (assistida por matriz ou MALDI). O processo de dessorção foi caracterizado pela medição das distribuições de velocidades dos íons dessorvidos e sua modelagem.

O experimento realizado possibilitou a medição da distribuição dos íons dessorvidos utilizando a técnica de tempo-de-vôo com extração retardada para os primeiros instantes da expansão ao vácuo. Cabe destacar que, ao nosso conhecimento, a medição das distribuições iniciais com tempos de retardos entre 0 e 180 ns foi reportada pela primeira vez no presente trabalho [47, 48]. Somente é possível realizar tais medidas usando uma configuração como a que aqui foi desenvolvida, uma vez que os aparelhos convencionais possuem retardos intrínsecos superiores a 180 ns.

Na dessorção induzida por laser LDI, o modelo térmico proposto descreve satisfatoriamente os processos fundamentais envolvidos: i) o aquecimento e a evaporação do sólido por ionização multifotônica, ii) o aquecimento, a ionização, a expansão e a emissão do vapor formado. Sem considerar o processo de expansão adiabática ao vácuo, foram calculadas as velocidades iniciais e a posição do centro de massa do plasma em função da intensidade do laser ao findar o pulso de radiação laser. Com estes últimos valores, foi determinada a temperatura média do plasma através da simulação dos espectros de tempo-de-vôo para distintos tempos de retardo. O modelo térmico apresentado descreve satisfatoriamente os momentos iniciais da interação e da expansão do plasma gerado pela incidência da radiação

laser sobre um sólido [47, 48]. Melhorias no modelo, tais como a inclusão de uma descrição tridimensional, a suposição de uma pluma inhomogênea e a descrição adiabática da expansão, deverão fornecer resultados mais realistas para tempos de retardo maiores.

O novo método proposto para determinar as velocidades iniciais dos íons gerados durante a dessorção laser após o regime de colisão foi satisfatoriamente aplicado nos dois tipos de dessorção:

- LDI (Laser Desorption Ionization), onde foi descrita a dinâmica dos íons $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ de $n = 0$ a 2 pela medição da posição e da velocidade do centro de massa ao iniciar o regime de expansão livre em função da intensidade do laser. A influência do regime de colisão na dinâmica dos íons secundários é tal que, com o aumento da intensidade do laser, as partículas mais pesadas recebem mais energia cinética do que as mais leves [49].

- MALDI (dessorção assistida por matriz), onde foi descrita a dinâmica dos íons de insulina $(\text{M}+\text{H})^+$ inseridos na matriz de ACHC. A transferência de energia da matriz a molécula de interesse em função da intensidade do laser foi caracterizada pela posição e velocidade dos íons de insulina no início da expansão livre. A posição de início da expansão livre aumenta linearmente com o aumento da intensidade do laser, sendo possível extrapolar para valores mais baixos e achar a intensidade limiar para observar íons de insulina na matriz ACHC [50, 51]. Esta intensidade limiar mínima é a ideal para a análise convencional, já que a molécula de interesse sofre o menor número de colisões, e conseqüentemente é maior sua probabilidade de dessorver ionizada e intacta.