

Francisco Alberto Fernández Lima

**Dessorção induzida por laser em insulina,
carbono e haletos alcalinos**

TESE DE DOUTORADO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Rio de Janeiro,

Junho de 2006



Francisco Alberto Fernández Lima

**Dessorção induzida por laser em insulina,
carbono e haletos alcalinos.**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da
PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Física.

Orientador: Prof. Enio Frota da Silveira
Prof. Edwin Pedrero González

Rio de Janeiro

Junho de 2006



Francisco Alberto Fernández Lima

**Dessorção induzida por laser em insulina,
carbono e haletos alcalinos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do
Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Edwin Pedrero González

Co-Orientador
UH

Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento

UFRJ

Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto

USP

Profa. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

UFRJ

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de Junho de 2006.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Francisco Alberto Fernández Lima

Formou-se em Licenciatura em Física Nuclear em 2001 e defendeu seu Mestrado em Física Nuclear em 2003 no Instituto Superior de Ciências e Tecnologia Nucleares, Cuba (atualmente InSTEC).

Ficha catalográfica

Lima, Francisco Alberto Fernández

Dessorção induzida por laser em insulina, carbono e haletos alcalinos / Francisco Alberto Fernández Lima ; orientadores: Enio Frota da Silveira, Edwin Pedrero González. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2006.

114 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. LDI. 3. MALDI. 4. Insulina em ACHC. 5. Carbono. 6. Haletos alcalinos. 7. DFT. 8. Aglomerados iônicos. I. Silveira, Enio Frota da. II. Pedrero González, Edwin. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A mi família

Agradecimentos

Ao Professor Enio Frota da Silveira, um agradecimento especial, pelos conhecimentos compartilhados, pelo esforço conjunto, pelas inúmeras madrugadas e fins de semana de trabalho, pela grande amizade e a crítica oportuna. Pelo seu exemplo como pessoa e pesquisador.

Ao Professor Edwin Pedrero González, muito mais que um orientador, por acreditar em mim, guiar-me pelos caminhos da ciência e sabedoria, e me incentivar sempre. Pelos conselhos, pelos ensinamentos e pela grande amizade.

A Profa. Cássia Ribeiro Ponciano, por sua grande dedicação, ajuda perene e infinita paciência.

Aos colegas do grupo Peter, Rafael, Gustavo, Eduardo e em especial a Lucio e Vladimir, pela amizade e ajuda incondicional.

Aos funcionários do Laboratório Van de Graaff, Edson, Sérgio, Nélío, Nilton, Nestor, Jorge e Tânia, por toda a ajuda e suporte oferecido.

A todos os professores e funcionários do Instituto Superior de Ciências e Tecnologias Nucleares que contribuíram na minha formação profissional.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física que contribuíram no meu crescimento acadêmico.

Ao CLAF, CNPq e a PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Resumo

Fernández-Lima, F.A; Da Silveira, E. F.; Pedrero-González, E. **Dessorção induzida por laser em insulina, carbono e haletos alcalinos.** Rio de Janeiro, 2006. 114 p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O fenômeno de dessorção iônica a partir da incidência de pulsos de radiação laser ultravioleta sobre superfícies em vácuo foi estudada. A dessorção de três tipos diferentes de sólidos foi analisada: insulina, carbono (amorfo e grafite) e policristais de haletos alcalinos. Os processos fundamentais da interação da radiação laser com sólido e o vapor formado, assim como a evolução do plasma gerado, foram descritos satisfatoriamente através de um modelo térmico e da simulação de espectros de tempo-de-vôo para os primeiros instantes da expansão ao vácuo. Um novo método foi proposto para determinar as velocidades iniciais e o início da expansão livre em função da intensidade do laser para LDI (*Laser Desorption Ionization*) e MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*). Embora o estudo da expansão do plasma gerado não tenha sido tratada dinamicamente pela sua complexidade, a análise utilizando várias combinações do sólido irradiado permitiram concluir que a dessorção induzida por laser pode ser caracterizada por dois processos fundamentais: i) a atomização seguida de recombinação dos constituintes do alvo formando aglomerados e ii) a emissão de aglomerados pré-formados do material. As estruturas geométricas mais estáveis das espécies detectadas foram caracterizadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) e classificadas taxonomicamente em função de sua energia (método *D-plot*); determinou-se a influência da estabilidade dessas estruturas nas abundâncias relativas no espectro de massa.

Palavras – chave

Física – Tese; LDI; MALDI; insulina em ACHC; carbono; haletos alcalinos; DFT; aglomerados iônicos.

Abstract

Fernández-Lima, F.A; Da Silveira, E. F.; Pedrero-González, E. **Laser induced desorption in insulin, carbon and alkali halides.** Rio de Janeiro, 2006. 114 p. PhD. Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ion desorption induced by ultraviolet laser radiation pulses was studied in surfaces in vacuum. The ion desorption from three different solids was analyzed: insulin, carbon (amorphous and graphite) and polycrystals of alkali halides. The main processes involved in the laser-solid and laser-vapor interactions, as well as in the plasma evolution, were well described by a thermal model and by the simulation of the time-of-flight spectra for the first moments of the plasma expansion to vacuum. A new method to determine the initial velocity and the beginning of the free expansion regime as a function of the laser intensity was proposed for LDI (*Laser Desorption Ionization*) and MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*). Considering the complexity of the dynamical treatment of the expansion of the laser-generated plasma, an analysis by using several combinations of irradiated solids was performed. It was established that the desorption process is characterized by two main mechanisms: i) the atomization followed by recombination of the target elements in clusters and ii) the emission of preformed clusters of the target material. The most stable geometric structures of the measured species were characterized using Density Functional Theory (*DFT*) and classified taxonomically as a function of their internal total energy (*D-plot* method); the influence of the structure's stability on the relative mass abundances was also determined.

Keywords

Physics – Thesis; LDI; MALDI; insulin in ACHA; carbon; alkali halide; DFT; ionic clusters.

Resumé

Fernández-Lima, F.A; Da Silveira, E. F.; Pedrero-González, E. **Désorption ionique induite par laser en insuline, carbone et halogénures alcalins.** Rio de Janeiro, 2006. 114 p. Thèse de Doctorat – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Le phénomène de la désorption ionique induite par des pulses laser ultraviolets dans la surface de solides est étudié. Trois types différents de solides ont été analysés: insuline, carbone (amorphe, graphite et CO condensé) et halogénures alcalins polycristallins (CsI, KI, KBr). La dynamique des ions secondaires émis est analysée par la comparaison des résultats de modélisation avec leur distributions de vitesse mesurées. Un modèle thermique est proposé pour décrire l'interaction entre la radiation laser avec une pellicule de CsI polycristallin et aussi avec la plume émise dans ce processus. Dans le cadre de ce modèle, une nouvelle méthode est utilisée pour caractériser le régime de collision dans le plasma, soit dans le cas du LDI (*Laser Desorption Ionization*), fait sur le CsI, soit dans le cas du MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*), fait sur l'insuline dissoute dans une solution solide d'ACHC. Il est rappelé que les ions CsI émis peuvent être reconstitués après une atomisation complète de la cible mais ceux de l'insuline difficilement le peuvent. Pour mieux comprendre l'émission des agrégats ioniques C_n^+ et des halogénures alcalins, leurs structures moléculaires ont été étudiées théoriquement par DFT (*Density Functional Theory*). L'énergie totale de chaque isomère a été calculée et transformée dans une nouvelle quantité nommée déviation énergétique (D). Le graphique "D-plot", où D est présenté en fonction du nombre de monomères, n, s'est montré très utile pour classer les agrégats en familles et pour estimer leur stabilité, laquelle est liée vraisemblablement à ses abondances de désorption.

Mot clé

Physique – Thèse; LDI; MALDI; insuline, carbone; halogénures alcalins; DFT; agrégats ioniques.

Sumário

1. Introdução	16
1.1. Problema científico, objeto de estudo e objetivo geral	17
1.2. Objetivos específicos	18
1.3 Estrutura e conteúdo da tese	20
2. Procedimentos experimentais	21
2.1. Espectrômetros de massa	21
2.2. Técnica de tempo-de-vôo	22
2.3. Espectrômetros de massa utilizados	23
2.3.1. Espectrômetro PUC-1	23
2.3.2. Espectrômetro Bruker/Biflex-III	26
2.4. Equações de tempo-de-vôo	27
2.4.1. Descrição das equações de tempo-de-vôo	28
2.4.2. Descrição das equações de tempo-de-vôo com extração contínua e retardada	29
2.4.3. Aperfeiçoamentos da técnica de tempo-de-vôo	31
3. Caracterização da dessorção induzida por laser ultravioleta	32
3.1. Introdução	32
3.2. Modelo térmico de dessorção de policristais de CsI	33
3.2.1. Aquecimento do sólido antes da sublimação	33
3.2.2. Sublimação ionização e aquecimento do vapor	34
3.2.3. Dinâmica dos íons no espectrômetro de massa	38
3.3. Método para determinar a velocidade inicial após o regime de colisão	40
3.3.1. Regime de colisão em policristais de CsI	41
3.3.2. Regime de colisão em dessorção laser assistida por matriz	43

3.4. Conclusões	46
4. Dessorção induzida por laser de aglomerados de carbono	48
4.1. Introdução	48
4.2. Geração de aglomerados de carbono	49
4.3. Análise Teórica	51
4.3.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	52
4.3.2. Teorema de Hohenberg-Kohn	52
4.3.3. Teoria de Kohn-Sham (KS)	54
4.3.4. Obtenção das constantes de Força e Freqüências Vibracionais	55
4.3.5. Detalhes computacionais	56
4.4. Resultados e discussão	56
4.4.1. Classificação dos aglomerados por suas energias: D-plot	57
4.4.2. Características das séries de aglomerados iônicos de carbono	60
4.4.3. Abundâncias dos aglomerados nos espectros de massa	61
4.4.4. Estabilidade dos aglomerados iônicos de carbono	62
4.5. Conclusões	64
5. Aglomerados de haletos alcalinos dessorvidos por laser	66
5.1. Introdução	66
5.2. Método experimental	67
5.2.1. Preparação dos alvos	67
5.2.2. Características dos alvos	67
5.2.3. Análise por espectrometria de massa por tempo-de-vôo	69
5.3. Detalhes computacionais	70
5.4. Resultados e discussão	70
5.4.1. Dessorção dos haletos alcalinos “puros”	70
5.4.2. Efeito da intensidade da radiação laser no	72

rendimento iônico de aglomerados de Csl	
5.4.3. Hipótese da recombinação de íons no plasma como mecanismo de formação de aglomerados	74
5.4.4. Efeito das estruturas dos aglomerados nos rendimentos de dessorção	75
5.4.5. Dessorção laser de misturas de haletos alcalinos	79
5.5. Conclusões	87
6. Conclusões	90
Referências	93
Apêndice A	102
Apêndice B	105
Apêndice C	111
Apêndice D	114

Lista de figuras

Figura 2.1. Diagrama da análise por espectrometria de massa de amostras em fase gasosa ou condensada	22
Figura 2.2. Diagrama de um espectrômetro de massa por tempo-de-vôo	23
Figura 2.3. Esquema modular do espectrômetro PUC-1	24
Figura 2.4. Esquema do espectrômetro Bruker/Biflex-III	26
Figura 2.5. Geometria de um espectrômetro de tempo-de-vôo com três regiões e variação do campo elétrico que atua sobre um íon dentro do espectrômetro	30
Figura 3.1. Predições do modelo térmico de ablação	37
Figura 3.2. Simulação do pico de tempo de vôo dos íons Cs^+	39
Figura 3.3. Evolução temporal da temperatura do plasma	40
Figura 3.4. Valores de TOF- τ , em função de τ , para os íons $(\text{Csl})_n\text{Cs}^+$ ($n = 0 - 2$)	42
Figura 3.5. Valores de TOF- τ , em função de τ , dos íons de insulina $(\text{M}+\text{H})^+$	44
Figura 3.6. Distância da superfície do alvo ($d_o(l)$) onde começa o regime de expansão livre na dessorção de moléculas de insulina numa matriz de ACHC	45
Figura 4.1. a) Espectros característicos e b) Rendimentos de dessorção para íons C_n^+ produzidos pela incidência do laser sobre alvos de carbono amorfo e grafite e por bombardeio iônico com FF de ^{252}Cf sobre gelo de CO	50
Figura 4.2. Dependência do calor de atomização, $Q_n(i)$, com o número de átomos de carbono n	57
Figura 4.3. D-plot: Desvios das energias internas totais em função do tamanho n dos aglomerados.	58
Figura 4.4. Estruturas otimizadas das séries III e IV calculadas	60

no nível DFT/B3LYP/6-311G**

Figura 4.4. (a, b) Distribuição de abundâncias experimentais dos aglomerados; a função estabilidade S_n (c) e as estabilidades energéticas (d) previstas pelo modelo de evaporação e quase-equilíbrio para as séries I, II e os isômeros de mais baixa energia em função do tamanho do aglomerado	63
Figura 5.1. Imagens ópticas (superior) e de microscopia de força atômica (inferior) de alvos puros de CsI (esquerda) e RbI (direita)	69
Figura 5.2. Rendimentos de dessorção iônica das amostras puras dos haletos alcalinos para o primeiro aglomerado ($n = 1$)	71
Figura 5.3. a) Espectro de massa típico dos aglomerados de $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ para uma intensidade do laser $I = 1.69 \text{ GWcm}^{-2}$; rendimento dos aglomerados $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ em função b) do número de monômeros n e c) da intensidade do laser (0.98, 1.12, 1.28, 1.47 e 1.69 GWcm^{-2})	73
Figura 5.4. Espectros de massa de uma amostra a) mesclada ($\text{KBr} + \text{CsI}$) e b) em camadas (CsI/KBr)	75
Figura 5.5. Energia total dos aglomerados de CsI e RbI em função do número de monômeros n	76
Figura 5.6. Estruturas otimizadas dos aglomerados positivos e negativos de $(\text{XY})_n\text{X}^+$ e $(\text{YX})_n\text{Y}^-$ (onde $\text{X} = \text{Cs}$ ou Rb e $\text{Y} = \text{I}$)	77
Figura 5.7. Espectros de massa de íons positivos dos alvos mesclados a) $\text{CsI} + \text{KBr}$ e b) $\text{RbI} + \text{KCl}$	80
Figura 5.8. Espectros de massa de íons positivos dos alvos em camadas a) KBr/CsI e b) CsI/KBr	81
Figura 5.9. Espectros de massa de íons positivos dos alvos em camadas a) KCl/RbI e b) RbI/KCl	82

Lista de tabelas

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	42
Tabela 3.2. Distâncias da superfície do alvo (d_o) e velocidades axiais iniciais (v_o) dos íons de insulina $(\text{M}+\text{H})^+$ obtidas pelo método de Vestal e a partir da parametrização da evolução dos picos de tempo-de-vôo	45
Tabela 4.1. Energia total interna dos aglomerados de carbono calculadas no nível DFT/B3LYP/6-311G**	59
Tabela 5.1. Coeficientes de absorção para $\lambda = 337 \text{ nm}$, pontos de ebulição, energia de coesão e massa dos haletos alcalinos estudados	68
Tabela 5.2. Parâmetros da função exponencial que descreve as abundancias, k_m e k , para as espécies dos haletos alcalinos puros	72
Tabela 5.3. Coeficientes E_o e a relativos a expressão (5.3)	76
Tabela 5.4. Distâncias (em Å) e ângulos (em graus) interatômicos das formas geométricas otimizadas segundo a numeração dos íons definida na Figura 5.6	77
Tabela 5.6. Parte esquerda: a) rendimentos de dessorção do primeiro membro ($n = 1$) de cada uma das séries $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ e $(\text{KBr})_n\text{K}^+$, para os três tipos de alvos: CsI + KBr mesclados; KBr/CsI e CsI/KBr em camadas; b) idem para as sais RbI e KCl. Parte direita: valores do parâmetro k da exponencial para as séries de aglomerados observadas	83
Tabela 5.7. Rendimentos de dessorção dos aglomerados iônicos $(\text{XY})(\text{X}'\text{Y}')\text{X}^+$ e $(\text{XY})(\text{X}'\text{Y}')\text{Y}^-$ emitidos do alvo mesclado CsI +	86

KBr e dos alvos em camadas KBr-CsI

Tabela 5.8. Rendimentos de dessorção dos aglomerados iônicos $(XY)(X^+Y^-)$ e $(XY)(X^-Y^+)$ emitidos do alvo mesclado RbI + KCl e dos alvos em camadas KCl-RbI

87