

## Capítulo 6

### Conclusões

A análise da dinâmica dos íons desorvidos pela incidência de radiação laser ultravioleta sobre sólidos foi realizada através da medição e da modelagem das distribuições de velocidades dos íons desorvidos. As duas modalidades de desorção induzida por laser ultravioleta foram estudadas: a desorção laser de materiais puros (LDI) e a assistida por matriz (MALDI).

Os processos fundamentais da desorção laser ultravioleta de materiais puros (LDI) foram descritos satisfatoriamente através do modelo térmico proposto: o aquecimento e a evaporação do *sólido* por ionização multifotônica, assim como o aquecimento, a ionização, a expansão e a emissão do *vapor* formado. A evolução da temperatura do plasma em sua expansão ao vácuo foi determinada para policristais de CsI através do cálculo da velocidade do plasma, utilizando o modelo térmico, e da simulação dos espectros de tempo-de-vôo para tempos de retardo pequenos.

As velocidades iniciais e as posições dos íons desorvidos no início da sua expansão livre foram determinados através de um novo método proposto, tanto para LDI como para MALDI, em função da intensidade do laser:

- no caso de LDI, foi descrita a dinâmica dos íons  $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$  de  $n = 0$  a 2;
- no caso de MALDI, foi descrita a dinâmica dos íons de insulina  $(\text{M}+\text{H})^+$  inseridos na matriz de ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico (ACHC). Achou-se que a posição do início da expansão livre possui uma dependência linear com o aumento da intensidade do laser, permitindo determinar por extrapolação a intensidade limiar de radiação para gerar a desorção iônica de insulina na matriz de ACHC.

Dada a complexidade da dinâmica de expansão do plasma gerado, este processo foi estudado analisando-se a correlação entre a estrutura das espécies iônicas emitidas e o rendimento de desorção para diferentes composições e estruturas cristalinas do sólido irradiado. As estruturas geométricas das espécies

detectadas foram caracterizadas teoricamente utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT/B3LYP), o que permitiu determinar a influência das geometrias mais estáveis nas abundâncias relativas do espectro de massa.

O estudo do processo LDI em alvos de carbono (amorfo e grafite) mostrou que:

- a metodologia aqui denominada de *D-plot*, proposta para caracterizar os diferentes isômeros em função de suas energias internas, permite uma melhor descrição taxonômica dos aglomerados. Mostrou-se que as variações de energia total estão correlacionadas com as abundâncias experimentais, ou seja, com as intensidades dos picos observados no espectro de massa;

- os valores  $n = 3, 5, 7$  e  $11$  para os aglomerados de  $C_n^+$ , independentemente da estrutura do alvo (amorfo ou grafite), são bem descritos pelas flutuações da função de estabilidade,  $S_n$ , considerando as estruturas dos aglomerados de energia mínima. Porém, para  $n > 12$ , as estruturas de energia mínima não reproduzem as flutuações dos rendimentos experimentais, o que mostra que aglomerados de energia maiores (em relação à do isômero de energia mínima correspondente) devem ser preferencialmente formados.

O estudo do processo LDI em sais de haletos alcalinos trouxe os seguintes pontos:

- a formação de aglomerados iônicos a partir de haletos alcalinos é um processo universal tanto para os aglomerados positivos como para os negativos, caracterizado pela distribuição exponencial  $Y(I,n) = C \exp(pI) \exp(-k n)$ , onde  $C$  é uma constante de normalização,  $k = 2,1 \pm 0,2$  e  $p \sim 5 \text{ GW}^{-1} \text{ cm}^2$ ;

- a análise teórica mostrou: i) a existência de estruturas geométricas de energia mínima similares para os íons positivos e negativos para os três primeiros aglomerados iônicos de CsI e de RbI e ii) a dependência linear da energia total com o número de monômeros.

- o mecanismo de formação de espécies consiste de recombinações durante a evolução do plasma em regime de quase-equilíbrio, o que é caracterizado por uma temperatura específica para cada espécie. O processo foi confirmado experimentalmente;

- a existência de um forte gradiente de temperatura no interior do sólido foi observada: o material na superfície do sólido é completamente atomizado, parcialmente homogeneizado e recombinado, enquanto que o material das camadas inferiores pode ser ejetado “frio”, conservando a estrutura original.

Embora o estudo da expansão do plasma gerado não tenha sido tratada dinamicamente, a análise utilizando várias combinações do sólido irradiado permitiram concluir que, para LDI tanto de carbono como de sais de haletos alcalinos, a dessorção induzida por laser pode ser caracterizada por dois processos fundamentais: i) a atomização com posterior recombinação dos constituintes do alvo formando aglomerados e ii) a emissão de aglomerados pré-formados do material.

Conhecidas as etapas fundamentais da interação da radiação laser com o sólido e os mecanismos fundamentais de formação de espécies químicas, novos modelos que tratem dinamicamente o fenômeno de dessorção laser podem agora ser desenvolvidos. Os novos tratamentos teóricos deverão necessariamente incluir a estrutura dos aglomerados no processo de formação, sendo uma metodologia possível a utilização da dinâmica quântica combinada com a dinâmica molecular. Poderão então ser respondidas importantes questões como a procedência das espécies pré-formadas (interior do sólido ou da periferia), a distribuição angular das espécies, a forma da pluma, os gradientes de temperatura na pluma e a posição dos centros de nucleação (ou de recombinação) dentro da pluma.