

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

THAYS DE CARVALHO MARTINS LEITE

ESPECTROSCOPIA DE FOTOFRAGMENTAÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE CAMADA
INTERNA DA ACETONA E DO DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)

RIO DE JANEIRO

2014

Thays de Carvalho Martins Leite

ESPECTROSCOPIA DE FOTOFRAGMENTAÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE CAMADA
INTERNA DA ACETONA E DO DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestra em Ciências
(Química).

Orientadores:

Profa. Cássia Curan Turci.

Prof. Antônio Carlos de Oliveira Guerra.

Rio de Janeiro

2014

Thays de Carvalho Martins Leite

ESPECTROSCOPIA DE FOTOFRAGMENTAÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE CAMADA
INTERNA DA ACETONA E DO DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestra em Ciências
(Química).

Aprovada em / / .

(Cássia Curan Turci, DSc, Instituto de Química, UFRJ)

(Antônio Carlos de Oliveira Guerra, DSc, Instituto de Química, UFRJ)

(Maria Luiza Rocco Duarte Pereira ,DSc, Instituto de Química, UFRJ)

(Glaucio Braga Ferreira, DSc, Instituto de Química, UFF)

L533

Leite, Thays de Carvalho Martins.

Espectroscopia de fotofragmentação e fotoabsorção de camada interna da acetona e de dimetilsulfóxido (DMSO). / Thays de Carvalho Martins Leite. – Rio de Janeiro : UFRJ/IQ, 2014.

146 f.:il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, 2014.

Orientador: Cássia Curan Turci.

1. TOF (Time-Of-Flight) 2. Luz síncrotron. 3. Fotoabsorção. 4. Fotofragmentação. 5. Acetona. 6. Dimetilsulfóxido (DMSO). I. Turci, Cássia Curan. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 546

À minha amada filha Maria Emília.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida e por ter me dado forças para estudar e concluir esse mestrado, apesar das dificuldades e das vezes que quase desisti;

A toda minha família, em especial as minhas avós Maria Adelina e Neuza e meu tio Antônio, que estariam muito orgulhosos de mim, mas que com certeza, me mandam energias positivas de onde estão;

Aos meus pais Aurélio e Rosangela e meu irmão Thyago pelo carinho e amor durante toda a minha vida, mas principalmente por me ajudarem a cuidar da minha filha;

A minha filha Maria Emília por compreender as minhas ausências, minhas falhas e meus estudos, por todo amor e carinho dedicado a mim e por ser o motivo da minha alegria e força;

A todos os meus amigos, os mais antigos e os mais recentes, mas em especial ao Alan, Luciano, Ana e Marcelle pelos momentos de estudos e descontração durante esses 2 anos de mestrado;

Ao Erick por me ajudar e aturar desde a graduação, pela palavra amiga e pelos conselhos. Pela dedicação, apoio, compreensão, por secar minhas lágrimas e me dar forças para continuar, além da ajuda na formatação dessa dissertação;

Às professoras Nádia Comerlato e Suely pelas experiências e os momentos de troca no LNLS. A Claudia, minha companheira de mestrado, pelas ajudas, trocas e por todos os momentos de descontração. A Michelle por toda a ajuda, principalmente na pesquisa bibliográfica, além das conversas e brincadeiras;

A minha orientadora Cássia Turci por aceitar a minha orientação, pelos ensinamentos, explicações e várias revisões dessa dissertação, além do carinho, compreensão e da palavra amiga;

Ao meu orientador Antônio Guera por aceitar a minha orientação, pela paciência, pelos ensinamentos, ajuda e disponibilidade durante todo esse trabalho, além do seu bom humor;

A PGQu por proporcionar uma pós graduação aos alunos, em especial ao Marcelo e a Claudia pela ajuda e orientações.

Aos professores por aceitarem fazer parte dessa banca e ajudar construtivamente para essa dissertação;

Ao LNLS pela possibilidade de aquisição de espectros e toda estrutura disponibilizada, além dos auxílios concedidos em todas as idas de nossa equipe;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e apoio à educação.

RESUMO

LEITE, Thays de Carvalho Martins. Espectroscopia de Fotofragmentação e Fotoabsorção de Camada Interna da Acetona e do Dimetilsulfóxido (DMSO). Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

A combinação da Espectrometria de Massa por Tempo de Voo (TOF) e a Luz Síncrotron permite o estudo da fotoabsorção e da fotofragmentação de várias moléculas. A separação da carga e a fragmentação destas espécies podem ser estudadas por técnicas de coincidências do tipo PEPICO (*Photon-Electron-Photon-Ion Coincidence*) e PEPIPICO (*Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion Coincidence*). Tais estudos podem fornecer informações detalhadas sobre os mecanismos de dissociação, ligação molecular e estrutura eletrônica, em conjunto com a fotoabsorção. Além disso, é possível quantificar a eficiência de produção de cada fragmento iônico pela aquisição dos espectros de Produção Parcial de Íons (PIY) através dos espectros de massa por tempo de voo. Neste trabalho estudou-se e comparou-se a dinâmica de fotofragmentação, além da fotoabsorção nas regiões do C 1s e O 1s para a acetona e nas regiões do C 1s, O 1s, S 2s e S 2p para o dimetilsulfóxido (DMSO). Os espectros, em fase gasosa, foram adquiridos utilizando-se radiação síncrotron, nas linhas de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) e SGM (*Spherical Grating Monochromator*), localizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Os espectros de fotoabsorção nos forneceram informações sobre as estruturas eletrônicas das moléculas estudadas, além de corroborarem para a identificação dos potenciais de ionização. Através dos espectros de PEPICO e PEPIPICO podemos entender e avaliar a fragmentação das moléculas estudadas, além de sugerir possíveis caminhos de fragmentações. Os diversos fragmentos iônicos produzidos nas diferentes bordas analisadas e suas intensidades relativas sugerem que os grupos S=O e C=O influenciaram na dinâmica de fotofragmentação das moléculas em estudo.

Palavras Chaves: TOF. Luz síncrotron. Fotoabsorção. Fotofragmentação. Acetona. Dimetilsulfóxido (DMSO). PIY. PEPICO. PEPIPICO.

ABSTRACT

LEITE, Thays de Carvalho Martins. Espectroscopia de Fotofragmentação e Fotoabsorção de Camada Interna do Dimetilsulfóxido (DMSO) e da Acetona. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

The combination of time of flight mass spectrometry (TOF) and the synchrotron radiation allows the study of photoabsorption and photofragmentation of several molecules. The charge separation and fragmentation of those species can be studied by PEPICO (*Photon-Electron-Photon-Ion Coincidence*) and PEPIPICO (*Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion Coincidence*) techniques. These studies, combined with the photoabsorption spectra, can provide accurate information about dissociation process, molecular bonding and electronic structure. Furthermore, it is possible to quantify the efficiency of production of each fragment ion spectrum for the acquisition of the PIY (Partial Ion Yield) through the time of flight mass spectrum. This work studied and compared the photofragmentation dynamics, and also the C 1s and O 1s photoabsorption spectra for the acetone molecule and the C 1s, O 1s, S 2s and S 2p photoabsorption spectra for the dimethylsulfoxide (DMSO) molecule. The gas phase spectra were acquired using synchrotron radiation at the TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) and SGM (*Spherical Grating Monochromator*) beamlines, located at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas- SP. The photoabsorption spectra provided information about the electronic structure of the studied molecules, as well as, corroborate the identification of the ionization potentials. Through the PEPICO techniques it is possible to understand and evaluate the molecules fragmentation and suggest possible ways of fragmentation. The different ions fragments, produced in different edges, as well as their relative intensities suggested that the S=O and C=O groups influence the photofragmentation dynamics of the acetone and DMSO.

Palavras Chaves: TOF. Synchrotron Light. Photoabsorption. Photofragmentation. Acetone. Dimethylsulfoxide (DMSO). PIY. PEPICO. PEPIPICO.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
ÍNDICE DE ABREVIACÕES	xviii
INTRODUÇÃO	1
1 Considerações Iniciais	1
2 Espectroscopia de camada interna	3
3 Luz Síncrotron	9
3.1 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	9
3.2 A linha de luz TGM	14
3.3 A linha de luz SGM	17
4 TOF	20
5 Técnicas utilizadas	24
5.1 Espectroscopia de Fotoabsorção	24
5.2 Espectroscopia de Fotofragmentação	25
5.2.1 PEPICO	26
5.2.2 PEPIPICO	28
5.2.3 PIY	35
6 Espécies químicas estudadas	36
6.1 Acetona	36
6.2 Dimetilsulfóxido (DMSO)	38
7 Objetivos	39
DESENVOLVIMENTO	40
1 Parte Experimental	40

2	Resultados	41
2.1	Espectro de fotoabsorção	42
2.1.1	Acetona.....	42
2.1.2	DMSO	45
2.2	Espectros de Fotofragmentação.....	51
2.2.1	Acetona.....	52
2.2.2	DMSO	63
3	Comparação entre as moléculas	88
	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	BIBLIOGRAFIA.....	93
	ANEXO A – Os programas de tratamento de dados.....	99
	ANEXO B – Dados de Produção Parcial de Íons (PIY)	104
	ANEXO C – Artigo Publicado.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Esquema da fotoionização de camada interna	2
1.2	Distribuição dos orbitais moleculares que constituem uma molécula e as transições eletrônicas de camada interna e de camada de valência	4
1.3	Principais processos de decaimento: Autoionização e/ou Decaimento Auger e Fluorescência de Raios-X	7
1.4	Esquemas de diferentes processos de decaimento Auger	8
1.5	O CNPEN, onde se localiza o LNLS	10
1.6	As futuras instalações do SIRIUS	11
1.7	O acelerador Síncrotron. O LINAC, storage ring e Booster	11
1.8	O LINAC, utilizado no LNLS	12
1.9	As linhas de luz do atual LNLS	13
1.10	Esquema da linha TGM e os principais componentes	14
1.11	A linha de luz TGM do LNLS	15
1.12	Esquema da linha de luz SGM do LNLS	17
1.13	A linha de luz SGM do LNLS	18
1.14	Diagrama esquemático dos componentes do espectrômetro TOF	20
1.15	As três regiões que compõem um espectrômetro TOF	21
1.16	Estrutura da acetona	36
1.17	Estrutura do Dimetilsulfóxido	38

2.1	Esquema de injeção da amostra	40
2.2	Espectro de TIY para a acetona na borda do C 1s	42
2.3	Espectro de TIY para a acetona na borda do O 1s	44
2.4	Espectro de TIY para o DMSO na borda do C 1s	46
2.5	Espectro de TIY para o DMSO na borda do O 1s	47
2.6	Espectro de TIY para o DMSO na borda do S 2p	49
2.7	Espectro de TIY para o DMSO na borda do S 2s	51
2.8	Espectros de massas da acetona nas energias de 280,0 eV, 286,0 eV, 288,0 eV, 305,0 eV, 530,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV	52
2.9	Esquema de possíveis fragmentos da acetona	53
2.10	Espectros de massas da acetona nas energias de 280,0 eV, 286,4 eV, 287,9 eV, 305,0 eV, 531,4 eV, 535,6 eV e 550,0 eV e suas respectivas atribuições	55
2.11	Gráfico da área normalizada do fragmento $H_6C_3O^+$ pela energia do fóton	57
2.12	Gráfico da relação $H_3C_2O^+ / H_3C^+$ pela energia do fóton para a acetona	58
2.13	Produção iônica dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ e H_3C^+ obtida a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do C 1s	60
2.14	Produção iônica dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ e H_3C^+ obtida a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do O 1s	61
2.15	Produção iônica dos fragmentos $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$ obtida a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do C 1s	62
2.16	Produção iônica dos fragmentos $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$ obtida a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do O 1s	62

2.17	Espectros de massas do DMSO nas energias de 280,0 eV, 287,0 eV, 288,0 eV, 300,0 eV, 305,0 eV, 531,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV	64
2.18	Esquema de possível fragmentação para a molécula do DMSO	65
2.19	Espectros de massas do DMSO nas energias de 280,0 eV, 287,4 eV, 288,2 eV, 300,0 eV, 305,0 eV, 531,1 eV, 534,4 eV e 550,0 eV e suas respectivas atribuições	67
2.20	Gráfico da área normalizada do fragmento $\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$ pela energia do fóton	69
2.21	Gráfico da relação $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ pela energia do fóton para o DMSO. O ponto em destaque não foi incluído na regressão linear	71
2.22	Gráfico da relação $\text{H}_3\text{C}_2\text{SO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ pela energia do fóton para o DMSO. O ponto em destaque não foi incluído na regressão linear	72
2.23	Espectro de PEPIPICO da molécula do DMSO, na energia de 534,4 eV	73
2.24	Sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1 st e 2 nd stop) para molécula do DMSO na energia de 534,4 eV	74
2.25	Projeção das coincidências iônicas consideradas verdadeiras no espectro de PEPIPICO obtido na energia de 534,4 eV do DMSO	75
2.26	Espectros de massas do DMSO nas energias de 15,0 eV, 167,0 eV, 168,0 eV, 169,0 eV e 232,0 eV e suas respectivas atribuições	81
2.27	Espectros de massas do DMSO nas energias de 15,0 eV, 167,2 eV, 168,4 eV, 169,6 eV e 232,0 eV e suas respectivas atribuições	82
2.28	Espectro de PEPIPICO da molécula do DMSO, na energia de 232,0 eV	85

2.29	Sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1 st e 2 nd stop) para a molécula do DMSO na energia de 232,0 eV	86
2.30	Projeção das coincidências iônicas consideradas verdadeiras no espectro de PEPIPICO obtido na energia de 232,0 eV do DMSO.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela		Página
1.1	Dimensões dos componentes do LNLS	12
1.2	Especificações da linha TGM	16
1.3	Especificações da linha SGM	19
1.4	Dinâmica de fragmentação de dois, três e quatro corpos	29
1.5	Propriedades da acetona	37
1.6	Propriedades do DMSO	39
2.1	Energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona na borda do C 1s	43
2.2	Energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona na borda do O 1s	45
2.3	Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na borda do C 1s	47
2.4	Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na borda do O1s	48
2.5	Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO nas bordas do S 2s e S 2p	50
2.6	Relação massa/carga dos sinais observados no espectro de PEPICO e os possíveis fragmentos para a acetona	54
2.7	Valores das áreas do fragmento $H_6C_3O^+$ e a sua normalização pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel	56
2.8	Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , $H_3C_2O^+$ e da relação $H_3C_2O^+ / H_3C^+$ em função da energia do fóton	58

2.9	Valores das áreas dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ , H_3C^+ , $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO em energias selecionadas nas regiões do C 1s e O 1s	59
2.10	Relação massa/carga e os possíveis fragmentos para o DMSO	66
2.11	Valores das áreas do fragmento $H_6C_2SO^+$ e da normalização desse fragmento pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel	68
2.12	Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e da relação HCS^+/H_3C^+ e H_3CSO^+/H_3C^+ em função da energia do fóton para o DMSO	70
2.13	Valores das áreas do fragmento $H_6C_2SO^+$ e da normalização desse fragmento pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel	83
2.14	Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e da relação HCS^+/H_3C^+ e H_3CSO^+/H_3C^+ em função da energia do fóton para o DMSO	84
2.15	Mecanismos sugeridos para os pares iônicos obtido em 232,0 eV e seus respectivos processos de dissociação	88
2.16	Parâmetros geométricos para as moléculas da acetona e do DMSO	90

ÍNDICE DE ABREVIACÕES

ABTLus	Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CD	Concerted Dissociation
CI	Camada Interna
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento
CTC	Conselho Técnico Científico
CVL	Camada de Valência
DCS	Deferred Charge Separation
DMSO	Dimetilsulfóxido
DXAS	Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy
ECL	Energia Cinética Liberada
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
HFM	Espelho de Focagem Horizontal
ISEELS	Inner-Shell Electron Energy Loss Spectroscopy
ISM	InterStellar Medium
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LINAC	Acelerador Linear
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNRS	Laboratório de Radiação Síncrotron Nacional

MCTI	Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação
MX1	Macromolecular Crystallography 1
MX2	Macromolecular Crystallography 2
OD	Orbital Desocupado
PDMS	Plasma Desorption Mass Spectroscopy
PE3PICO	Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion-Photon-Ion Coincidence
PEPICO	Photon-Electron-Photon-Ion Coincidence
PEPIPICO	Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion Coincidence
PGM	Planar Grating Monochromator
PI	Potencial de Ionização
PIY	Partial Ion Yield
SAXS1	Small Angle X-Ray Scattering 1
SAXS2	Small Angle X-Ray Scattering 2
SBPC	Sociedade para o Progresso da Ciência
SD	Secondary Decay
SDC	Secondary Decay in Competition
SDDCS	Secondary Decay after a Deferred Charge Separation
SGM	Spherical Grating Monochromator
SIRIUS	Novo acelerador de radiação síncrotron
SRP	Projeto de Radiação Síncrotron
SXS	Soft X-Rays Spectroscopy
TDC	Time-to-Digital Converter

TGM	Toroidal Grating Monochromator
TOF	Time-of-flight
UV	UltraViolet
VFM	Espelho de Focagem Vertical
VUV	Vacuum UltraViolet
XAFS1	X-Ray Absorption Spectroscopy 1
XAFS2	X-Ray Absorption Spectroscopy 2
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism
XPD	X-Ray Powder Diffraction
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD1	X-Ray Diffraction 1
XRD2	X-Ray Diffraction 2
XRF	X-Ray Fluorescence

INTRODUÇÃO

1 Considerações Iniciais

A espectroscopia de massa por tempo de voo ou simplesmente TOF (*time-of-flight*) vem sendo aprimorada e utilizada desde o seu surgimento na década de 1940. Em 1946, Stephens sugeriu, pela primeira vez, o seu princípio de funcionamento, demonstrado em 1948 por Cameron e Eggers. No entanto, somente em 1955 um protótipo do TOF foi desenvolvido por Wiley e McLaren. Por ter uma extraordinária capacidade de analisar rapidamente todos os íons produzidos por uma amostra e gerar, a cada ciclo, espectros de massa completos a cada segundo, quando acoplado a uma fonte de ionização, o TOF é uma excelente técnica de espectroscopia de massas (Guerra, 2006a).

Quando utilizado para estudos em fase condensada, a espectroscopia TOF permite a detecção eficiente e simultânea dos fragmentos iônicos produzidos, o que o diferencia do espectrômetro de massa convencional. Os íons podem, facilmente, sobreviver a uma possível neutralização induzida pelo substrato e, conseqüentemente, produzir melhores rendimentos na excitação de camada interna (Sekiguchi, 1996). Além disso, esse tipo de espectrometria de massa fornece um método eficaz para o estudo da dinâmica de fragmentação de uma dada espécie química (Neville, 1999).

Através dos espectros de massa por tempo de voo é possível quantificar a eficiência de produção de cada fragmento iônico através da aquisição dos espectros de Produção Parcial de íons (PIY - *Partial Ion Yield*). Os espectros de PIY são gerados através da integração das áreas de um determinado fragmento presente na sequência de espectros de coincidência (PEPICO - *Photon-Electron-Photon-Ion Coincidence*) adquiridos em diferentes energias de excitação. Os dados de PIY fornecem uma visão ampla da fragmentação de cada estado eletrônico da espécie em estudo (Guerra, 2006b). A separação da carga e a fragmentação destas espécies podem ser estudadas por técnicas de coincidências do tipo PEPICO e PEPIPICO (*Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion Coincidence*). Tais estudos podem fornecer informações detalhadas sobre os mecanismos para o processo de dissociação, sobre ligação molecular e estrutura eletrônica, em conjunto com a fotoabsorção (Hitchcock, 1998).

O estudo da fotoabsorção molecular fornece informações importantes a respeito da estrutura e dinâmica de estados eletronicamente excitados. A maioria dos processos espectroscópicos e fotoquímicos relaciona-se com elétrons de valência, mas os estudos de processos relacionados com elétrons de camadas mais internas aumentaram muito com a disponibilidade da luz síncrotron, uma fonte de luz de alta energia, sintonizável e muito intensa (De Souza, 2001). A espectroscopia TOF e as técnicas de coincidências iônica, associadas à luz síncrotron e aos estados altamente excitados, permitem um estudo mais amplo e detalhado da dinâmica de fragmentação molecular.

A ionização de elétrons de camadas internas (Figura 1.1) origina processos Auger, com a consequente formação de íons de cargas dupla ou tripla, de natureza instável. A relaxação de um estado excitado de camada interna normalmente acarreta, via processo Auger, a ionização de um ou mais elétrons da camada de valência, podendo originar, subsequentemente, processos de fragmentação molecular (De Souza, 2001). Esse decaimento Auger de camada interna ocorre em femtosegundos ou picosegundos, enquanto o intervalo de tempo de detecção na espectrometria de massa é de microssegundos. Dessa forma, os estados finais são, na maioria das vezes, ionizações múltiplas (Teodorescu, 1998).

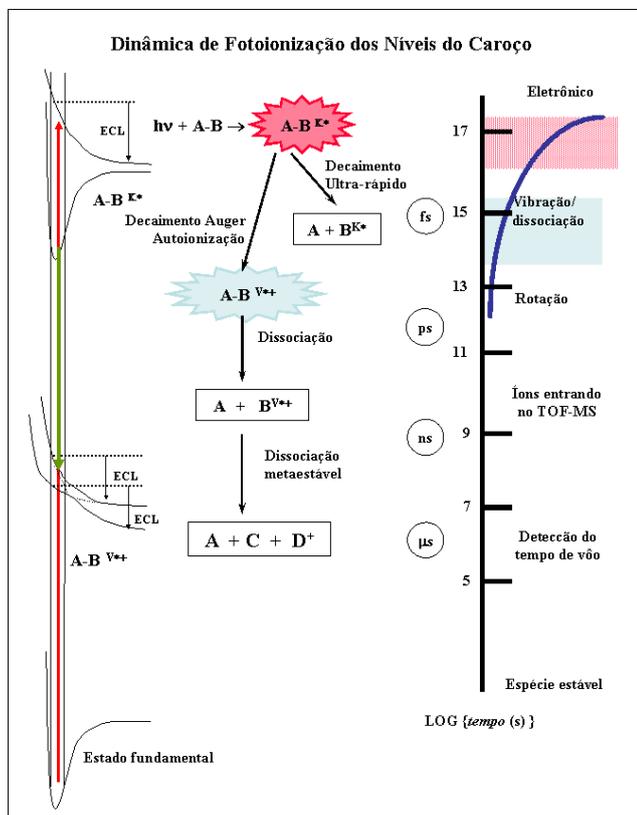


Figura 1.1: Esquema da fotoionização de camada interna (Guerra, 2006a), onde ECL é a energia cinética liberada

Neste trabalho, foram estudadas e comparadas as dinâmicas de fotofragmentação das moléculas de Acetona e de Dimetilsulfóxido (DMSO). Sendo o DMSO um análogo sulfurado da acetona, essas moléculas foram excitadas nas regiões do C 1s e O 1s. Além disso, as regiões do S 2s, S 2p e a valência do DMSO também foram estudadas. Para tal, foi utilizada a espectroscopia de massa por tempo de voo, associada à espectroscopia de fotoabsorção e a luz síncrotron como fonte de excitação. Espectros de fotoabsorção de camada interna, de PEPICO, de PEPIPICO e de PIY serão apresentados e discutidos nesta dissertação.

A acetona e o DMSO vêm sendo estudados há cerca de 40 anos, devido a sua grande importância tecnológica, na área ambiental, dentre outras. Essas moléculas foram excitadas nas regiões de valência e de camadas internas, usando radiação síncrotron e perda de energia de elétrons, ou laser (Rossi, 1992; Zheng, 1996a; Zheng, 1996b; Cubbage, 2001; Prince, 2003; Henderson, 2004). Além disso, já foram estudadas, tanto experimentalmente quanto teoricamente, as respectivas estruturas eletrônicas do estado fundamental e dos estados excitados e as probabilidades de transição para elétrons de valência e da camada interna (Leite, 2012). Os primeiros espectros de valência da acetona foram relatados por Wight e Brion. Mais tarde, Hitchcock e Brion estudaram as regiões do carbono e do oxigênio, usando espectroscopia de perda de energia de elétrons (Almeida, 2014).

Essa dissertação é composta pelas seguintes partes: Introdução, Desenvolvimento e Conclusão. A Introdução está dividida em seções que abordarão a teoria inerente às técnicas utilizadas, bem como as espécies químicas estudadas. O Desenvolvimento está dividido em três seções: a primeira trata da parte experimental, a segunda apresenta e discute os resultados obtidos e a terceira apresenta uma comparação entre as moléculas estudadas. A Conclusão apresenta considerações a respeito desse trabalho e dos dados obtidos, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2 Espectroscopia de camada interna

Os estados dos elétrons em uma molécula podem ser representados pelos orbitais moleculares, podendo ser orbitais de camada interna (orbitais do caroço), orbitais de valência ocupados e orbitais desocupados (Figura 1.2). São considerados orbitais de valência aqueles

cujas energias de ionização dos seus elétrons encontram-se na faixa de 0 a 50 eV.

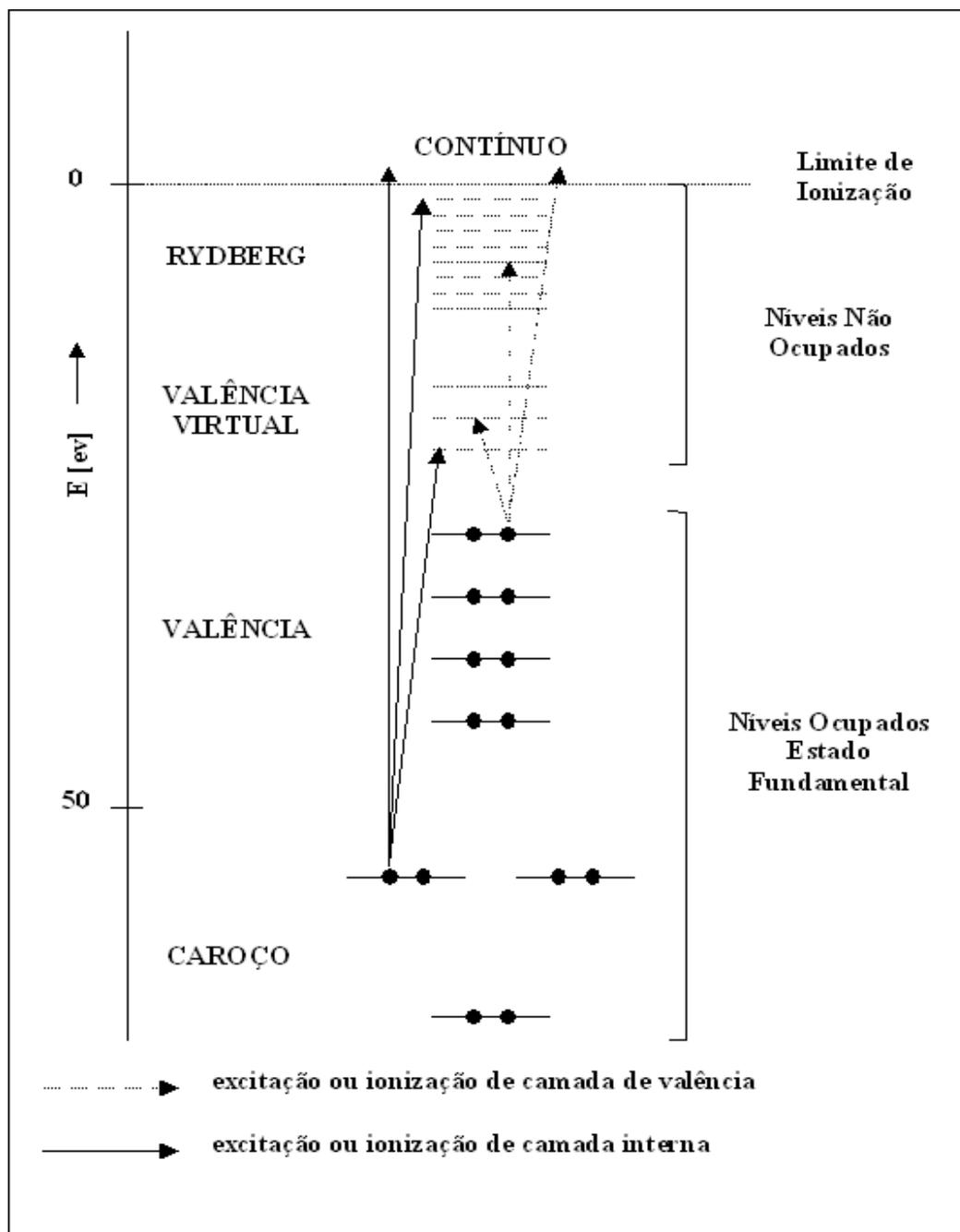


Figura 1.2: Distribuição dos orbitais moleculares que constituem uma molécula e as transições eletrônicas de camada interna e de camada de valência (Silvino, 2002)

Os orbitais de camada interna (orbitais do caroço) encontram-se em energias muito distantes das energias dos orbitais de valência e descrevem os elétrons fortemente ligados. Esses orbitais estão localizados junto ao núcleo do átomo e conservam as suas características

atômicas, pois raramente são afetados pela formação da molécula. Os orbitais de valência ocupados são formados pelos elétrons nos orbitais mais afastados do núcleo. Eles são oriundos da combinação dos orbitais de valência dos átomos e se expandem por toda a molécula ou por parte dos átomos que a compõe. Nos átomos, estes orbitais são chamados de orbitais atômicos, enquanto nas moléculas formam-se os orbitais moleculares devido à junção dos níveis de valência de átomos vizinhos. No estado fundamental, os orbitais desocupados podem descrever os elétrons excitados. Os níveis não ocupados são compostos pelos orbitais de valência virtual e os orbitais de Rydberg. Separado pelo limite de ionização, está o contínuo, a região onde o elétron é “retirado” da molécula.

O estudo dos elétrons de camada interna fornecem espectros de menor complexidade em comparação aos espectros adquiridos por excitação dos elétrons da camada de valência. Isto ocorre em função do menor número de estados a partir dos quais os elétrons são excitados ou ionizados (Guerra, 2006a).

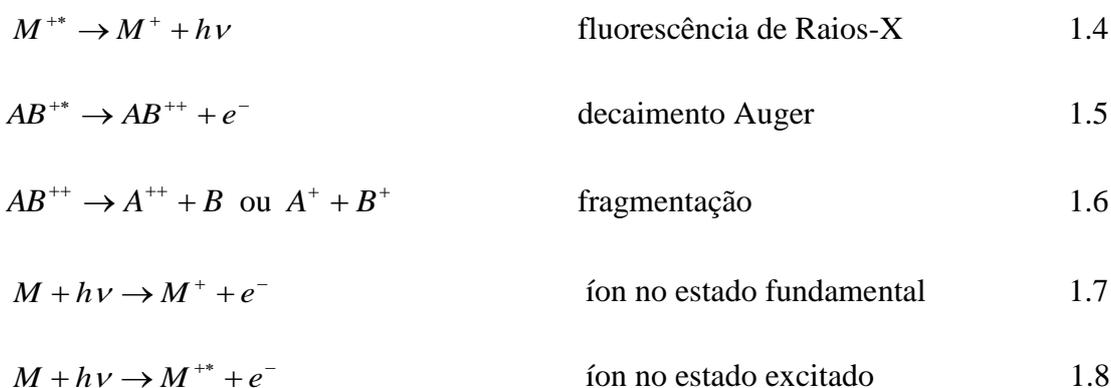
Em virtude de diferentes ambientes químicos pode ocorrer uma variação da energia dos orbitais de camada interna, o que permite analisar a contribuição de cada átomo na formação ou na quebra das ligações químicas das moléculas. Também é possível observar, através das excitações de camada interna, o curto tempo de vida das transições eletrônicas devido à excitação e ao decaimento.

Uma excitação ocorre quando um elétron de camada interna é promovido para um orbital desocupado, seja virtual ou de Rydberg. Na ionização o elétron abandona a molécula. Em ambos os casos, o elétron envolvido deixa em seu lugar um “buraco” e a molécula entra em um processo de relaxação que pode envolver a emissão de luz (fosforescência ou fluorescência) (1.1), de elétron (decaimento Auger) (1.2) e até mesmo a sua fragmentação (1.3). Quando se forma esse “buraco”, ocorre uma grande possibilidade de um elétron de um nível superior preencher, rapidamente, essa vacância e, assim um segundo elétron, chamado Auger, ser ejetado (Rodrigues, 2007). O elétron Auger ejetado apresenta uma energia fixa, correspondente a uma transição particular no íon formado.





O processo de ionização pode acontecer em nível de camada interna (ionização do caroço) ou de valência (ionização de valência). Na ionização de camada interna, o íon encontra-se no estado excitado, relaxando em processos como a fluorescência de Raios-X (1.4), decaimento Auger (1.5) e até mesmo a fragmentação (1.6). Já na ionização de valência, o íon encontra-se no estado fundamental (1.7) ou excitado (1.8) (Rodrigues, 2007).



Os principais processos de relaxação eletrônico para estados excitados de camada interna estão representados na Figura 1.3. A autoionização e o decaimento Auger são processos que competem entre si e que apenas se diferenciam no passo inicial. No decaimento Auger ocorre, primeiramente, a ionização de um elétron do orbital de caroço, enquanto na autoionização um ou mais elétrons de camada interna são promovidos a orbitais desocupados, gerando um estado excitado na molécula. Se a energia de excitação exceder a energia necessária para ionizar qualquer um dos elétrons da molécula, ocorrerá um rearranjo eletrônico com a expulsão de um elétron e a formação de um íon molecular (Pilling, 2006).

No processo de autoionização, um elétron do caroço é excitado, formando um “buraco”. Esse “buraco” é, então, preenchido por um elétron da camada mais externa com ejeção, simultaneamente, de um terceiro elétron, presente em um subnível mais externo (Almeida, 2010).

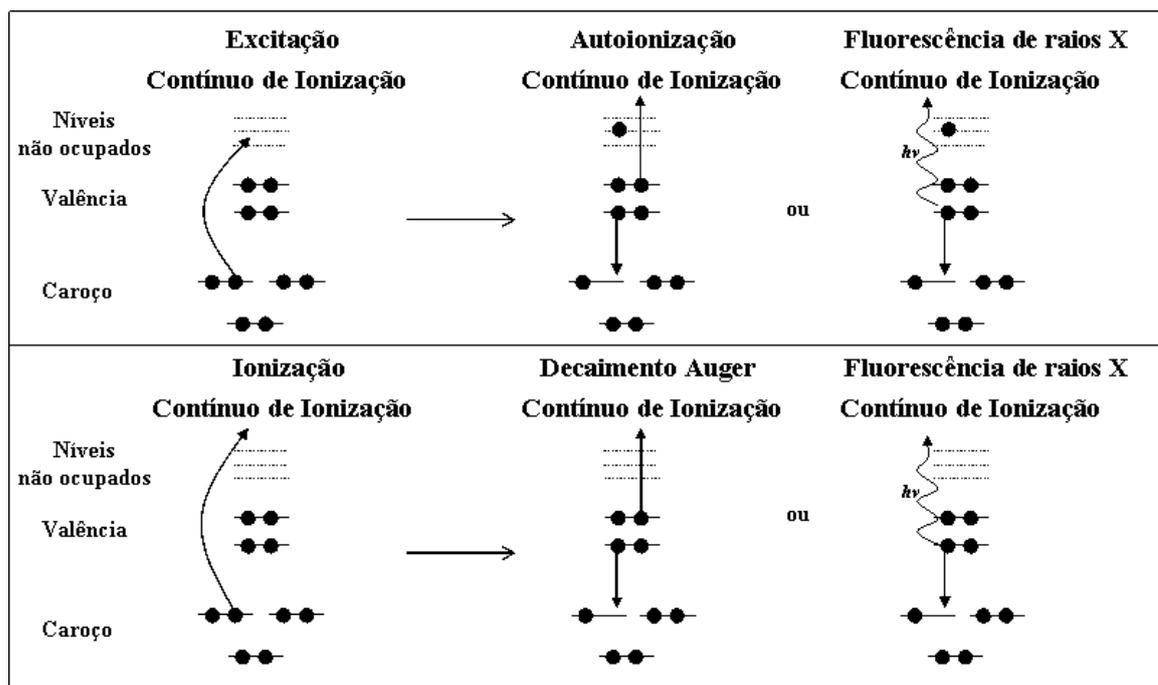


Figura 1.3: Principais processos de decaimento: Autoionização e/ou Decaimento Auger e Fluorescência de Raios-X (Turci, 1996)

O decaimento Auger é o processo de decaimento predominante nos estados excitados de átomos com número atômico menor que 35 (Pilling, 2006). Esse processo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a ejeção de um fotoelétron do caroço e na segunda etapa ocorre a emissão de um ou mais elétrons Auger. Existem três processos de decaimento Auger: decaimento Auger normal, decaimento Auger ressonante e decaimento Auger em cascata. No decaimento Auger normal, a ejeção de um elétron de camada interna para o contínuo gera um íon com energia interna suficiente para ejetar um ou mais elétrons. No decaimento Auger ressonante, um elétron do caroço é promovido para um orbital desocupado e a molécula excitada relaxa, ejetando, assim, um elétron e deixando dois buracos na camada de valência. No decaimento Auger em cascata, um elétron do caroço é promovido para um orbital desocupado e a molécula excitada relaxa, ejetando, assim, dois ou mais elétrons (Guerra, 2002). A Figura 1.4 apresenta um esquema dos diferentes processos de decaimento Auger.

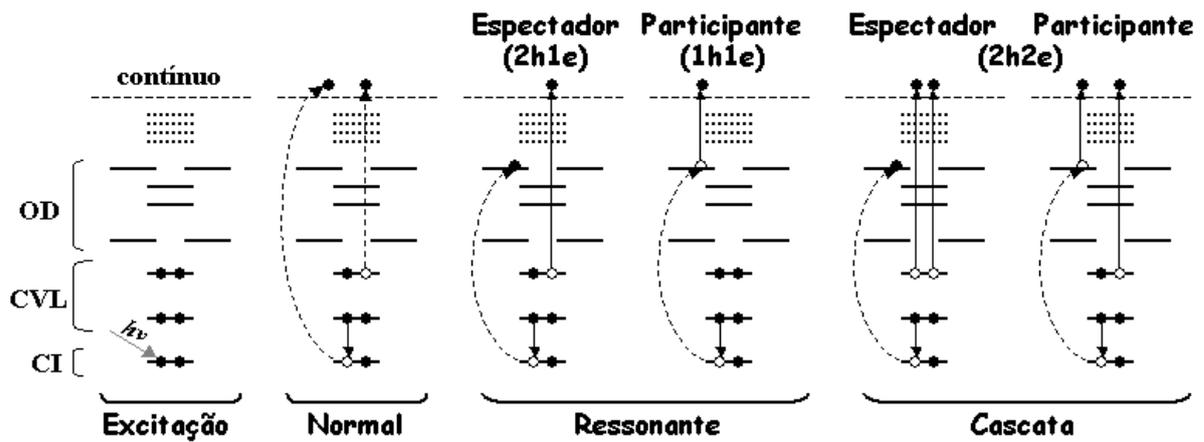


Figura 1.4: Esquemas de diferentes processos de decaimento Auger, onde CI é a camada interna, CVL é a camada de valência e OD é orbital desocupado (Guerra, 2006a)

Um processo comum tanto na excitação, como na ionização de camada interna, é a fluorescência de Raios-X. Esse processo consiste na emissão de um fóton ($h\nu$) a partir do decaimento de um elétron no processo de relaxação, quando há excesso de energia. A probabilidade de ocorrer a fluorescência de Raios-X é baixa nos átomos de baixos números atômicos e só é o processo dominante para os átomos com número atômico maior que 35 (Pilling, 2006).

Existem diversas fontes de excitação e ionização. Dentre elas estão o feixe de elétrons (transferência de momento do feixe de elétrons para os elétrons dos átomos, podendo assim provocar ionização ou excitação), feixe de íons (transferência de momento de um feixe de íons para os elétrons dos átomos de uma amostra, gerando a emissão de partículas secundárias que são os íons positivos e negativos e partículas neutras e elétrons), feixes de átomos neutros rápidos (transferência de momento de um feixe de átomo para os elétrons dos átomos da amostra, gerando a emissão de partículas secundárias), ionização química (ionização da amostra através da transferência de carga entre um gás reagente pré-ionizado e a amostra, em fase gasosa), ionização de superfície (produção de íons através da deposição de uma amostra sólida sobre uma superfície metálica aquecida, fazendo com que a amostra se evapore na forma iônica), ionização por arco voltaico (ionização da amostra através de uma descarga elétrica), campo de ionização (ionização e evaporação de uma amostra através da ação do campo elétrico) ou por feixe de fótons (transferência de energia de um feixe de fóton para os

elétrons dos átomos de amostra, podendo ocorrer à excitação ou ionização) (Guerra, 2006a).

Neste trabalho todos os espectros apresentados foram adquiridos a partir de técnicas espectroscópicas que utilizaram como fonte de excitação e ionização a luz síncrotron.

3 Luz Síncrotron

A luz síncrotron é uma radiação eletromagnética emitida por elétrons ou pósitrons que se movem ao longo de uma trajetória fechada com velocidades relativísticas. Foi descoberta em 1947 por Floyd Haber, a partir da sugestão da existência de radiação em aceleradores síncrotrons, por John Blewett, em 1944. As principais características da luz síncrotron são: espectro contínuo, desde a região do infravermelho até a região dos Raios-X duros; alta intensidade, alto grau de colimação, polarização no plano da órbita do anel; polarização elíptica fora do plano da órbita do anel; alto brilho; estrutura de tempo pulsada, com duração menor que 50ps; características quantitativas conhecidas; ambiente limpo (ultra alto vácuo) e alta estabilidade do feixe de elétrons no anel de armazenamento. Atualmente, existem 47 anéis síncrotrons pelo mundo, sendo um no Brasil, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), localizado em Campinas, São Paulo (LNLS, 2014).

3.1 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

O LNLS é uma instituição vinculada ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e operada pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLus) por meio de contrato de gestão com o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI). Possui a única Fonte de Luz Síncrotron da América Latina, além de um conjunto de instrumentações científicas que permite a aplicação de Raios-X e Raios Ultravioletas em estudos de materiais. O centro de Nanociências e Nanotecnologia Cesar Lattes também está vinculado ao CNPEM (Figura 1.5) (LNLS, 2014).



Figura 1.5: O CNPEN, onde fica localizado o LNLS (LNLS,2014)

Nos anos 50, o Conselho Nacional de Pesquisa planejou construir um laboratório para Luz síncrotron. No entanto o projeto não foi levado adiante por problemas administrativos e técnicos. Uma segunda tentativa aconteceu por volta de 1960, numa iniciativa da Financiadora de estudos e Projetos (FINEP), que também não foi bem sucedida. Em 1979, em Fortaleza, durante uma reunião da Sociedade para o Progresso da Ciência (SBPC), foi proposta a construção de um acelerador de elétrons para estudar radiação síncrotron. Essa proposta foi apoiada pelo Centro de Pesquisas Físicas (CBPF) e apresentada ao presidente do Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq). Em 1983, uma comissão executiva foi nomeada para o Projeto de Radiação síncrotron (SRP) e, no ano seguinte, um Conselho Técnico Científico (CTC). Em 1984 o Laboratório Nacional de Radiação síncrotron (LNRS) foi formalmente criado. Em 1987, o LNRS foi renomeado Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (LNLS, 2014). O LNLS entrou em funcionamento, efetivamente, em 1997.

Atualmente, após 17 anos de operação, o LNLS apresenta alguns fatores limitantes, que impedem o seu uso em um grande número de aplicações de extrema importância para a evolução da ciência e da tecnologia. Entre essas limitações estão a baixa energia do feixe e o tamanho muito grande e divergente do feixe de elétrons. Essas limitações têm grande impacto sobre o brilho da fonte, limitações essas impossíveis de serem superadas para o anel de armazenamento atual, apesar da alta confiabilidade e estabilidade do feixe. Assim, está em desenvolvimento o SIRIUS (Figura 1.6), uma nova fonte de luz síncrotron que irá permitir a execução de experimentos muito competitivos em áreas como ciência de materiais, biologia estrutural, nanociências, física, ciências ambientais, dentre outras. Esse novo síncrotron terá uma energia de 3GeV e uma circunferência de 518,2m (LNLS, 2014).



Figura 1.6: As futuras instalações do SIRIUS (LNLs, 2014)

O LNLs atual é composto de um acelerador síncrotron e as linhas de luz. O acelerador síncrotron é composto pelo “Booster” (síncrotron injetor), pelo LINAC (acelerador linear) e pelo “storage ring” (anel de armazenamento), como observado na Figura 1.7 e descritos mais adiante (LNLs, 2014).

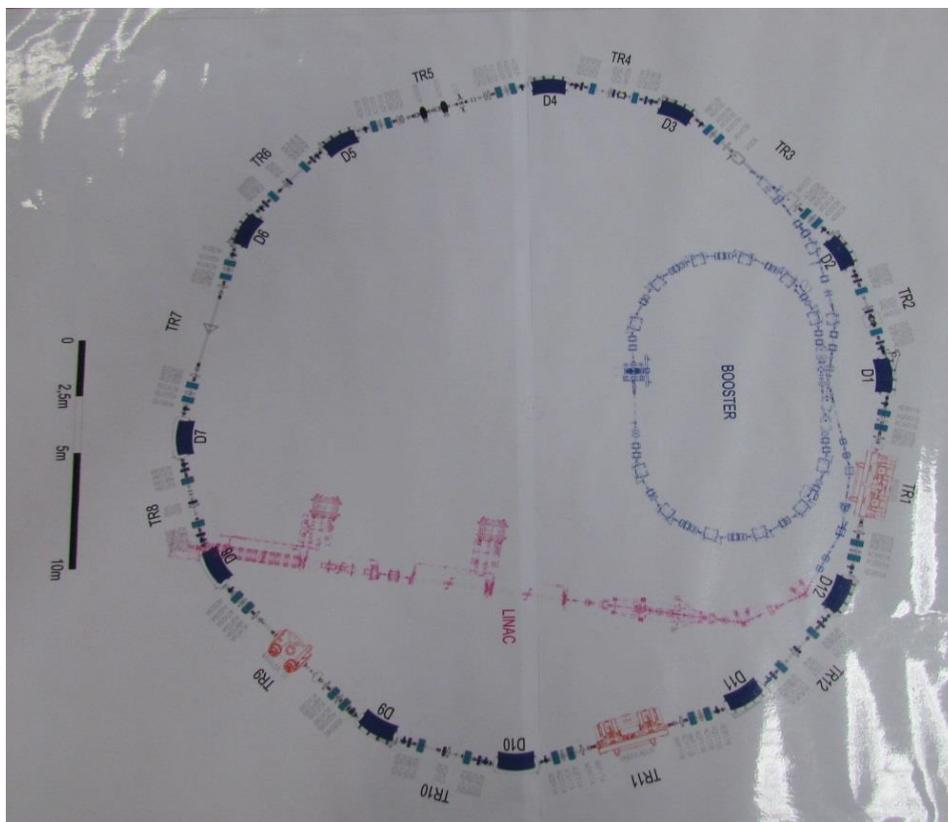


Figura 1.7: O acelerador Síncrotron. O LINAC, storage ring e Booster

A Tabela 1.1 apresenta as dimensões dos componentes do LNLS (Adaptado de Guerra, 2002).

Tabela 1.1: Dimensões dos componentes do LNLS

Componentes	Medidas
Acelerador linear	18 m
Linha de transporte	18 m
Circunferência do booster	34 m
Diâmetro do Anel de armazenamento	29,7 m
Circunferência do anel de armazenamento	93,2 m
Linhas de luz	18

O LINAC (Figura 1.8) gera elétrons com uma energia de 120 MeV, e acelera as partículas ao longo de um percurso linear, utilizando campos de radiofrequência oscilantes ou campos eletrostáticos. Esses elétrons são conduzidos através da linha de transporte ao booster, posicionado entre o acelerador linear e o anel de armazenamento. O booster injeta esses elétrons no anel de armazenamento com uma energia de 500 MeV e o anel de armazenamento eleva e armazena os elétrons numa energia de 1,37 GeV (LNLS, 2014).



Figura 1.8: O LINAC, utilizado no LNLS

As linhas de luz são compostas por uma complexa instrumentação que detecta os feixes de radiação síncrotron produzidos por uma fonte de radiação, que pode ser um ímã de flexão ou um dispositivo de inserção instalado no interior do anel de armazenamento. Cada linha de luz é especializada em um grupo de técnicas, otimizadas para campos específicos de pesquisa.

Atualmente, o LNLS possui 18 linhas de luz em operação, sendo 15 linhas funcionando regularmente conforme Figura 1.9 e 3 em início de operação. Sete dessas linhas são dedicadas a estudos estruturais de materiais, isto é, as formas como os seus átomos e moléculas se organizam no espaço. São organizadas em três grupos, Difração de Raios-X (XRD1, XRD2 e XPD), Cristalografia de Macromoléculas (MX1 e MX2) e Espectroscopia de Raios-X (SAXS 1 e SAXS 2). As outras oito linhas são dedicadas, principalmente, à espectroscopia de materiais, ou seja, as maneiras como seus elétrons reagem a uma energia eletromagnética radiante. Existem dois grupos nesta categoria de linhas de luz: absorção de Raios-X e espectroscopia de fluorescência (XRF, XAFS1, XAFS2 e DXAS) e UV e espectroscopia de Raios-X (PGM, SXS, TGM e SGM) (LNLS, 2014).

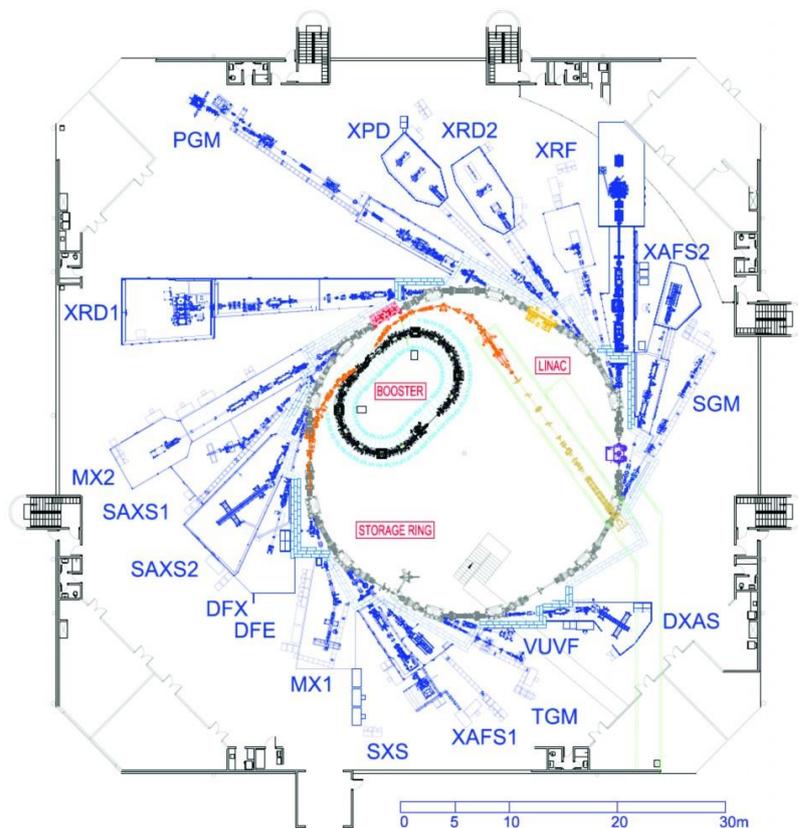


Figura 1.9: As linhas de luz do atual LNLS

Para a realização das medidas apresentadas nesse trabalho foram utilizadas as linhas de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) e SGM (*Spherical Grating Monochromator*) que serão, brevemente, descritas nas seções 3.2 e 3.3. A escolha dessas linhas reflete-se no fato das mesmas apresentarem energias apropriadas para excitar, seletivamente, um dado sítio atômico dentro de uma molécula nas regiões do C 1s, O 1s, S 2s e S 2p, ou seja, nas regiões de interesse desta dissertação.

3.2 A linha de luz TGM

A linha Toroidal Grating Monochromator (TGM) opera na faixa do ultravioleta (7,3-310 eV) e é equipada com um monocromador de grade toroidal. É utilizada para a investigação relacionada com a física atômica e molecular, física de superfície, a química de superfície, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada e espectroscopia de massa (LNLS, 2014).

A Figura 1.10 apresenta um esquema da linha TGM e seus principais componentes, enquanto a Figura 1.11 mostra a linha de luz no LNLS.

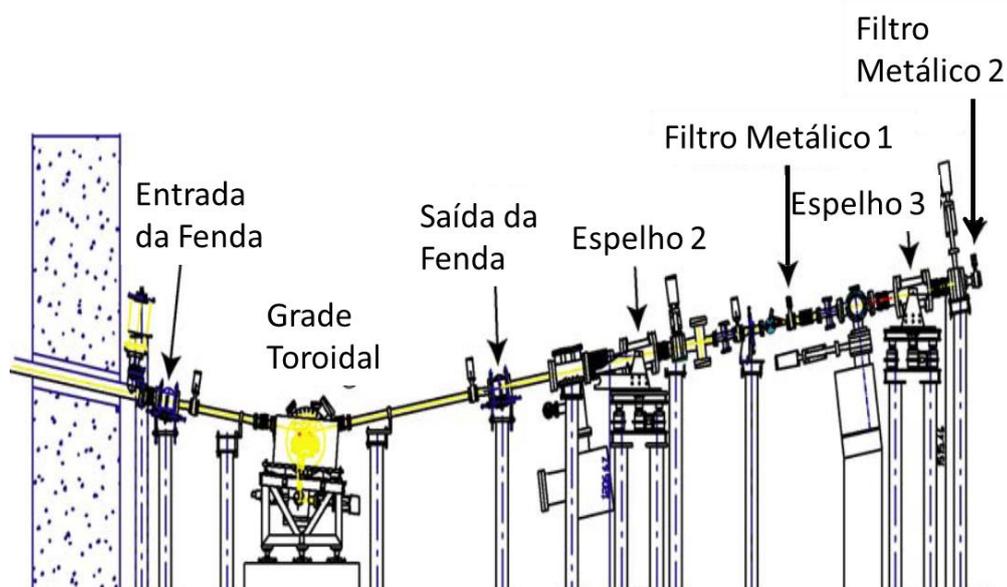


Figura 1.10: Esquema da linha TGM e os principais componentes (Filho, 2005)



Figura 1.11: A linha de luz TGM do LNLS

A linha TGM possui aplicação em diversas áreas, dentre elas estudo da estrutura eletrônica de superfícies e gases, caracterização de materiais, simuladores magnéticos da fotodegradação de polímeros e biomoléculas, simulações envolvendo ambientes importantes para astrofísica, em processos de catálise heterogênea e corrosão. As especificações dessa linha estão apresentadas na Tabela 1.2 (LNLS, 2014).

Tabela 1.2: Especificações da linha TGM.

Especificações	TGM
Fonte	D05A
Energia	7,3-310 eV
Monocromador	3 grades toroidais (7,3 - 35 eV; 35 - 100 eV; 100 - 310 eV)
Resolução em Energia	$E/\Delta E = 500$ para uma fenda de 100 mm
Elementos de focagem	Espelhos esféricos verticais e horizontais com foco na fenda de entrada Espelho Toroidal com foco na amostra Tamanho de ponto (Horiz.xVert.) 2 milímetros x 500 mm
Detectores	Rendimento total de elétrons (Keithley eletrômetro, modelo 6514) Fotodiodo Analisador de energia de elétrons (modelo Specs Phoibos 150)
Principais técnicas	Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS); Espectroscopia de fotoelétrons na região de Raios-X (XPS); Espectrometria de Massa (TOF e PDMS)

3.3 A linha de luz SGM

Essa linha é equipada com um monocromador esférico e é indicada para estudos na região do VUV e raios-X em materiais magnéticos especiais. É aplicada para estudos de absorção de Raios-X nas bordas K do carbono, nitrogênio e oxigênio; espectroscopia de elétrons, dicroísmo circular magnético em metais de transição na borda L e fotodissociação.

A SGM apresenta uma óptica composta por um conjunto de espelhos esféricos, que focalizam a luz síncrotron gerada pelo anel de armazenamento. O feixe é focalizado através do espelho de focagem horizontal (HFM), colide com o espelho de focagem vertical (VFM) e passa pela fenda de entrada. Em seguida é conduzido até o monocromador de grade esférica onde é selecionada a energia desejada no experimento. A luz atravessa a fenda de saída que incide em um espelho toroidal (TRM), sendo focalizada sobre a amostra na câmara de amostra (Guerra, 2002).

A Figura 1.12 apresenta um esquema da linha SGM e seus principais componentes, enquanto a Figura 1.13 mostra a linha de luz no LNLS.

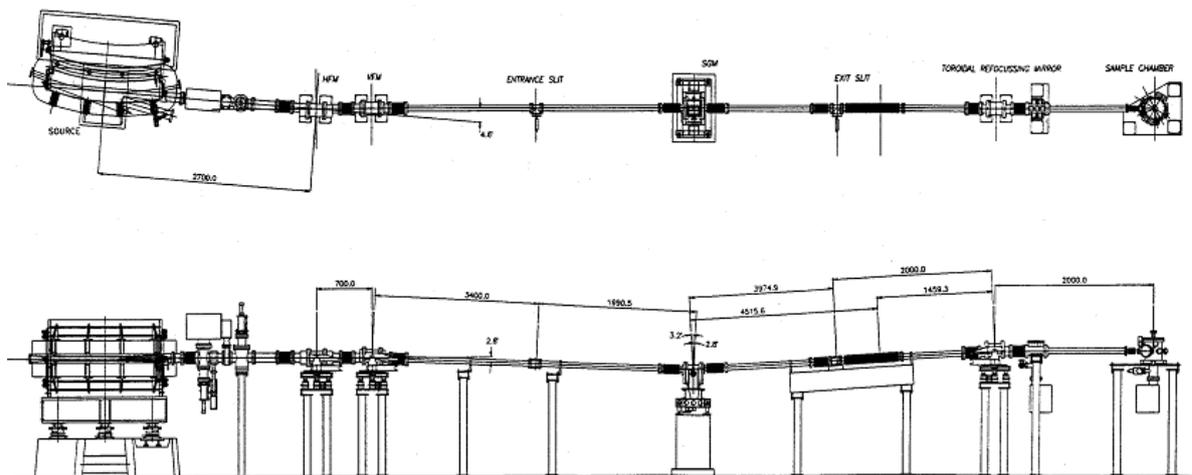


Figura 1.12: Esquema da linha de luz SGM do LNLS



Figura 1.13: A linha de luz SGM do LNLS

As especificações dessa linha estão apresentadas na Tabela 1.3 (LNLS, 2014).

Tabela 1.3: Especificações da linha SGM.

Especificações	SGM
Fonte	D08A
Energia	250-1000 eV
Monocromador	Grade esférica (250-500 eV; 500-1000 eV)
Resolução em Energia	$E/\Delta E = 1000$ para uma fenda de 100 mm
Elementos de focagem	Espelhos esféricos verticais e horizontais com foco na fenda de entrada Espelho Toroidal com foco na amostra Tamanho de ponto (Horiz.xVert.) 500 mm x 500 mm
Detectores	Produção total de elétrons (Keithley eletrômetro, modelo 6514) fotodiodo Analisador de energia de elétrons (modelo Specs Phoibos 150)
Principais técnicas	Espectroscopia de Raios-X (XAS); Espectroscopia de fotoelétrons na região de Raios-X (XPS); Dicroísmo Circular Magnético na região de Raios-X (XMCD); Espectroscopia de massa (TOF); Refletividade magnética (XRMS).

4 TOF

A espectrometria de massa por tempo de voo estuda os íons gerados a partir de um processo de ionização/fragmentação. A técnica consiste na admissão de uma amostra na câmara de ultra vácuo, mantida habitualmente em pressões da ordem de 10^{-8} torr, através de uma agulha hipodérmica, sob a forma de um jato na região de interação. Um campo elétrico intenso e uniforme acelera os íons positivos e os elétrons em direções opostas (Rodrigues, 2007). Os íons percorrem uma região livre de campos (tubo de voo) onde são selecionados segundo suas razões m/z , onde m é a massa e z a carga (Cardoso, 2001). Como os íons possuem energia cinética total e diferentes massas, eles apresentam diferentes velocidades. Assim, quando injetados dentro desse tubo, os íons são separados de acordo com a sua massa, e os íons mais leves chegarão ao final desse tubo antes dos íons mais pesados, o que proporciona uma boa separação desses íons (Sanzone, 1970). Os elétrons são coletados por detectores que emitem um sinal (START), dando início a contagem do tempo em um conversor digital de tempo (TDC Time-to-Digital Converter). Os íons detectados dentro de uma janela de tempo previamente escolhida, dão origem ao sinal de término (STOP), parando a contagem do TDC (Pilling, 2006; Rodrigues, 2007). A Figura 1.14 apresenta um diagrama esquemático de um TOF, como descrito acima.

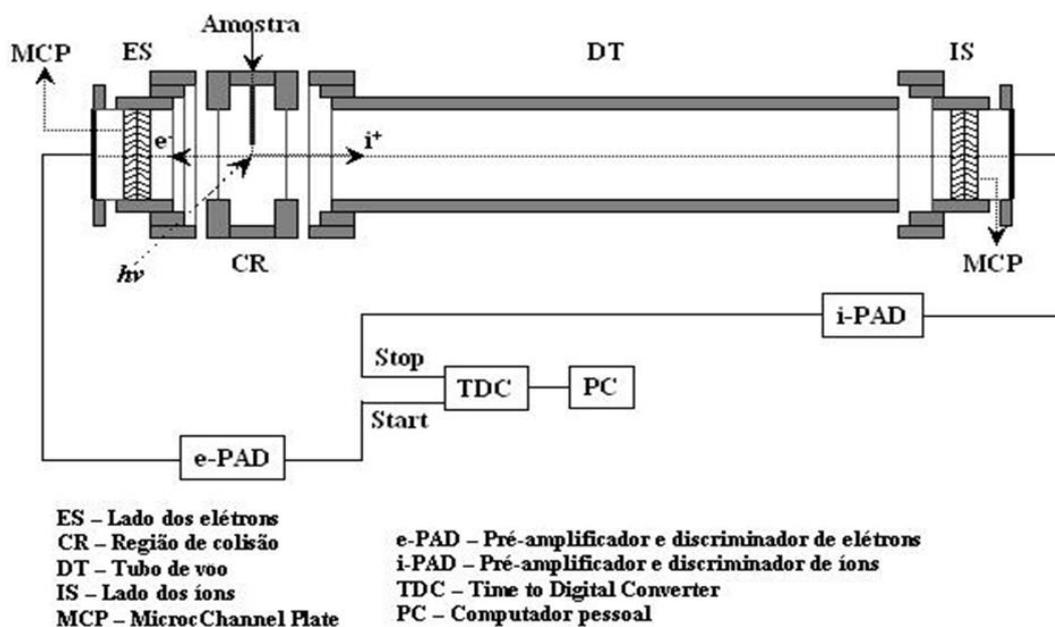


Figura 1.14: Diagrama esquemático dos componentes do espectrômetro TOF (Guerra, 2004)

Um esquema do TOF utilizado é mostrado na Figura 1.15, onde a região I é a região de fragmentação, a região II é a região de aceleração dos íons, a região III é o tubo de voo, s_0 é o comprimento da região I, d é o comprimento da região II e D é o comprimento da região III.

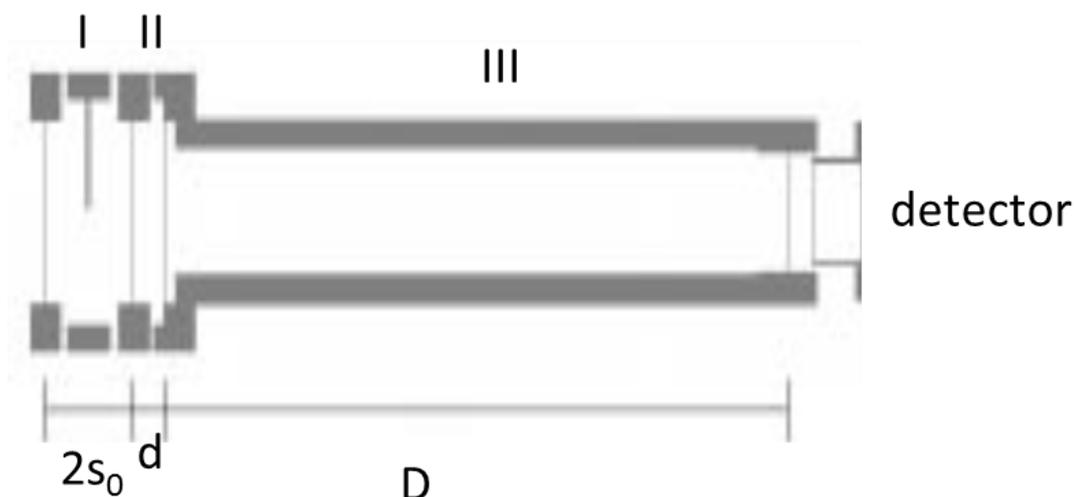


Figura 1.15: As três regiões que compõem um espectrômetro TOF (Cardoso, 2001)

O TOF utilizado nesse trabalho segue a metodologia de Wiley e McLaren e é normalmente constituído por três regiões de simetria cilíndrica, nas quais são aplicados campos elétricos. Na primeira região, íons são gerados pela interseção do agente ionizante com a amostra gasosa. Os íons são formados na região I através da interação perpendicular de um feixe pulsado de elétrons com um jato gasoso, atômico ou molecular, que efunde através da agulha. Esta região está submetida a uma diferença de potencial (ddp), aplicada de forma pulsada entre a primeira e a segunda grade, separadas por uma distância de $2s_0$, resultando num campo elétrico E . A agulha está localizada no centro desta região e é mantida num potencial igual à metade de Vs , minimizando assim as distorções do campo elétrico. Na região II, aplica-se uma ddp contínua e igual a Vd entre as grades separadas por um espaçamento d , dando origem ao campo elétrico Ed . Após a dupla aceleração, os íons penetram na região III, formada por um tubo metálico de comprimento D . O campo elétrico se anula em seu interior devido ao efeito de blindagem das grades em suas extremidades. As diferenças de potencial são aplicadas durante um intervalo de tempo necessário para que os íons viajem até o detector, sendo então identificados pela ordem de chegada (Cardoso, 2001).

O TOF apresenta algumas vantagens e desvantagens. Uma vantagem fundamental é a facilidade de construção e a rapidez na obtenção de espectros de massas, pois a detecção dos íons não se baseia no emprego de fendas, nem na varredura de campos elétricos e/ou magnéticos (Cardoso, 2001). Assim, pode-se estudar como as intensidades relativas dos íons variam quando as condições mudam rapidamente. Outra característica do aparelho TOF, é que todo espectro de massa pode ser registrado para cada aceleração do pulso. Assim, é possível medir as intensidades relativas com precisão, mesmo que as condições de origem possam variar de forma imprevisível, contanto que as variações afetam cada massa da mesma forma (Wiley,1955). A principal desvantagem de espectrômetros TOF é a sua resolução limitada. Com a adoção de lentes eletrostáticas de retardamento e reflexão dos íons este problema tende a se extinguir (Cardoso, 2001). Embora esses instrumentos não sejam projetados para darem medidas das massas exatas, eles devem separar unidades de massa adjacentes suficientemente bem para permitir medições precisas de intensidade relativa (Wiley,1955).

Ao analisar o funcionamento de um TOF-MS, os íons acelerados por um dado potencial V adquirem uma velocidade v como mostrado na equação 1.9. Nessa equação ne é a carga do íon e m é a massa (Guerra, 2006a).

$$v = \left(\frac{2neV}{m} \right)^{1/2} \quad 1.9$$

Para o analisador com um tubo de voo de comprimento D , o tempo de voo t de um íon é dado pela equação 1.10, que é a equação de um espectrômetro de massa por tempo de voo (Guerra, 2006a).

$$t = \frac{D}{v} = D \left(\frac{m}{2neV} \right)^{1/2} \quad 1.10$$

A diferença de tempo de voo Δt entre dois íons de massas m_1 e m_2 é dada na equação 1.11 (Guerra, 2006a).

$$\Delta t = \frac{D(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{\sqrt{2neV}} \quad 1.11$$

A resolução em massa do analisador TOF é igual a equação 1.12 (Guerra, 2006a).

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad 1.12$$

Quando os íons são gerados existe uma largura espacial finita para um dado grupo de íons, isto é, os íons apresentam a mesma velocidade inicial, mas podem ocupar posições iniciais diferentes na região de fragmentação. Esta largura espacial produz um problema de focalização espacial dos íons dentro do tubo de voo, pois cada grupo de íons de mesma relação m/z apresentará uma dispersão no tempo de voo relativo às suas posições iniciais. Para corrigir esse problema de focalização espacial, Wiley e McLaren (1.13) propõem uma equação que otimiza a focalização espaço-tempo do TOF. Na equação 1.13 D é o comprimento do tubo de voo na região III, s_0 é a posição central da região de fragmentação, ou seja, região I, d é o comprimento da região de aceleração, ou seja, região II, L é dado pela equação 1.14 e k_0 é dada pela equação 1.15, onde E_1 e E_2 são os campos aplicados nas regiões I e II, respectivamente (Guerra, 2006a).

$$D = \left(L^{1/2} \left(\frac{1-d}{\left(k_0 + k_0^{1/2} \right) s_0} \right) \right) \quad 1.13$$

$$L = 2s_0k_0^{3/2} \quad 1.14$$

$$k_0 = \frac{(s_0E_1 + dE_2)}{s_0E} \quad 1.15$$

A técnica de espectrometria de massas pela análise do tempo de voo ganhou significativa relevância técnica e científica ao ser aplicada no estudo dos processos de fragmentação iônica induzidos em gases tanto pela interação com elétrons quanto com luz (Cardoso, 2001). A espectrometria de massas TOF acoplada a luz síncrotron permite a medição de espectros de fotoabsorção e fotofragmentação, que serão apresentadas na próxima sessão.

5 Técnicas utilizadas

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de fotoabsorção e de fotofragmentação de camada interna. Uma breve explicação dessas técnicas será apresentada a seguir.

5.1 Espectroscopia de Fotoabsorção

A espectroscopia de fotoabsorção é utilizada como uma ferramenta para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos e das moléculas. Pode ser utilizada para moléculas em fase gasosa e moléculas adsorvidas nas superfícies (Tamenori, 2008). A espectroscopia de fotoabsorção de camada interna tem sido largamente utilizada na caracterização de diversos materiais. Uma das principais vantagens dessa técnica é a capacidade de examinar os estados não ocupados de valência através da excitação seletiva dos elétrons das camadas mais profundas dos átomos ou moléculas. Isso implica que as estruturas associadas com as excitações de diferentes tipos de orbitais do caroço, são bem separadas e

que os orbitais iniciais podem ser identificados sem problemas em função de suas energias (de Souza, 2001).

O processo de fotoabsorção pode ser representado pela equação 1.16. Nessa equação, E é a energia do fóton e é análoga a perda de energia do elétron incidente que produz o estado excitado M^* . Assim, M^* difere em energia do estado inicial M por uma quantidade igual a E . Esse tipo de fenômeno é chamado ressonante, o que significa que a transição somente irá ocorrer quando a energia do fóton $h\nu$ for igual a E , a energia de transição (Turci, 1996). Dependendo da energia do fóton, o elétron excitado pode ter origem em um orbital de camada de valência ou na camada interna da molécula (de Souza, 2001).



A fotoabsorção fornece informações sobre a estrutura e a dinâmica dos estados eletronicamente excitados. Os máximos de intensidades são obtidos em uma região próxima ao potencial de ionização (PI) de um elétron em um determinado orbital. O potencial de ionização é definido como a energia mínima necessária para ejetar um elétron em um orbital específico de um átomo ou molécula no seu estado gasoso e isolado para o contínuo de ionização, localizado acima do nível de vácuo (Almeida, 2010).

Os espectros de fotoabsorção relacionam a intensidade relativa das espécies químicas pela energia e serão apresentados no capítulo de desenvolvimento.

5.2 Espectroscopia de Fotofragmentação

A investigação sobre a fragmentação de moléculas foi iniciada por Carlson e Branco em 1966 quando estes irradiaram iodeto de hidrogênio e deutério, além do iodeto de metila, com Raios-X proveniente de uma fonte de tungstênio. Neste experimento, a maior parte dos buracos na camada interna foi produzida na camada L do iodo como resultado do processo

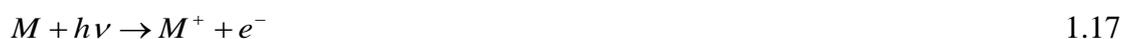
Auger em cascata produziu-se um íon molecular altamente carregado. A criação de um íon altamente carregado em estados eletrônicos altamente excitados pode levar a quebra de várias ligações da molécula levando, frequentemente, a uma completa fragmentação. Esses estudos foram posteriormente estendidas por Carlson e Krause, a moléculas que contêm apenas os elementos da primeira série da Tabela Periódica. Como essas moléculas só apresentam dois orbitais ocupados, o efeito Auger em cascata não pode ocorrer (Geronés, 2007).

A fotofragmentação ocorre quando uma molécula absorve energia suficiente para atingir um estado superior ao limiar de dissociação, seguido de dissociação direta ou transferência para outro estado antes da dissociação (Lee, 2003). Após uma vacância causada por um fóton incidente na molécula alvo, os elétrons de valência, que formam as ligações químicas, são ejetados via processo Auger dominante. Assim, a molécula dissocia-se em fragmentos iônicos, e /ou neutros (YU, 2003). A fragmentação de moléculas diatômicas é o tipo mais simples e tem sido extensivamente estudada, tanto experimentalmente e teóricamente, porém algumas moléculas triatômicas, como H₂O e OCIO, são também estudadas. Para moléculas maiores, o seu estudo é mais complexo (Lee, 2003).

A dinâmica da fotofragmentação de moléculas na valência ou na camada interna origina, na maioria das vezes, as coincidências (Hansen, 1999). Os tipos de coincidências estudados são PEPICO, PEPIICO e PIY que serão, brevemente, discutidas ao longo desse capítulo.

5.2.1 PEPICO

PEPICO são processos que correspondem à ionização simples, aos tempos de voo simples e as suas respectivas contagens. A partir da ionização de uma molécula M um íon M⁺ é produzido (1.17) e um fotoelétron ou elétrons são ejetados, produzindo detecção em coincidência, representada pelo PEPICO (Rodrigues, 2007).



Obtém-se assim um espectro de contagens dos eventos por tempo de voo dos íons, no decorrer do tubo de voo, definidos através da diferença entre os sinais de início e fim de cada evento.

Esse tempo de voo é convertido em massa/carga (m/z) através de uma operação que consiste em conhecer o tempo de voo de dois íons e suas razões m/z . Normalmente escolhe-se um íon de baixa massa como o H^+ e um de alta massa como o íon molecular e encontra-se o valor da constante K através da equação 1.18. Nesta equação, m_1 é a massa do fragmento mais leve usado, nesse caso o H^+ e o m_2 é a massa do fragmento mais pesado, nesse trabalho o íon molecular da acetona ou do DMSO. O t_1 é o tempo de voo para o fragmento mais leve e o t_2 é o tempo de voo para o fragmento mais pesado.

$$K = \frac{(t_2 - t_1)}{\left(m_2^{1/2} - m_1^{1/2}\right)} \quad 1.18$$

Através do valor conhecido dessa constante e da equação 1.19, converte-se o tempo de voo de qualquer fragmento iônico numa razão m/z .

$$m_2 = \left(\frac{m_1^{1/2} + (t_2 - t_1)}{K}\right)^2 \quad 1.19$$

O gráfico de PEPICO relaciona a intensidade relativa dos fragmentos iônicos e as energias dos fótons. Esses espectros serão apresentados no capítulo de desenvolvimento.

5.2.2 PEPIPICO

PEPIPICO é uma técnica de multico incidência, proposta por dois grupos distintos na Inglaterra em 1986 (Lavollée, 1992). São processos correspondentes a dupla coincidência, onde se observa o tempo de voo do primeiro íon e do segundo íon e as suas contagens. Nesse processo os íons se quebram em dois novos íons e existe a coincidência de um elétron com dois íons. Nesse caso, o elétron emitido na formação do primeiro íon (íon pai) dá o sinal de *start* e os dois íons formados subsequentemente, quando chegam ao detector produzem o primeiro e o segundo sinal de *stop*. As contagens integradas dos espectros PEPIPICO e PE3PICO são da ordem de 9% e 1%, respectivamente, da contagem integrada do espectro de PEPICO, por isso, é necessário o acúmulo de espectros de multico incidências por períodos de tempo longos, a fim de se obter uma estatística confiável (Rodrigues, 2007).

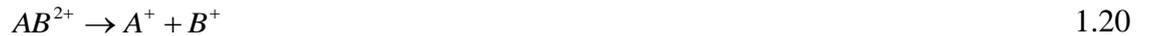
Essa técnica fornece informação sobre o mecanismo de dissociação de íons (Santos, 2001). A dinâmica de dissociação de espécies duplamente carregadas pode ser estudada através da análise da forma e, principalmente, da inclinação das figuras de coincidência dos íons em coincidência dupla observada no espectro PEPIPICO. Então, a mudança nos valores das inclinações das figuras de coincidência com o aumento da energia do fóton indica mudanças nos canais de dissociação molecular (Rodrigues, 2007).

Segundo os modelos de análise da dinâmica de dissociação de fragmentos iônicos de carga dupla apresentados na literatura (SIMON, 1993; SANTOS, 2002; GUERRA, 2006), os pares iônicos detectados em coincidência, através dos espectros de PEPIPICO, podem ser gerados a partir de um processo com dois, três ou quatro corpos. Através da análise da forma e inclinação das projeções (manchas) observadas no espectro de PEPIPICO é possível sugerir uma dinâmica de fragmentação conforme descrito na Tabela 1.4.

Tabela 1.4: Dinâmica de fragmentação de dois, três e quatro corpos.

Número de Corpos	Forma da mancha	Inclinação	Processo
2	Barra	45°	Separação de cargas
3	Paralelograma	-1	separação retardada de cargas (DCS – “ <i>deferred charge separation</i> ”)
3	Paralelograma	Equações 1.27 e 1.28	decaimento secundário (SD – “ <i>secondary decay</i> ”)
3	Ovóide	-	dissociação combinada (CD – “ <i>concerted dissociation</i> ”)
4	Paralelograma	-1	separação retardada de cargas (DCS – “ <i>deferred charge separation</i> ”)
4	Paralelograma	Equações 1.36 e 1.37	decaimento secundário (SD – “ <i>secondary decay</i> ”)
4	Ovóide	-	dissociação combinada (CD – “ <i>concerted dissociation</i> ”)
4	Paralelograma	Equações 1.41 e 1.42	decaimento secundário após a separação retardada de cargas (SDDCS – “ <i>secondary decay after a deferred charge separation</i> ”)
4	Paralelograma	Equações 1.46 e 1.47	decaimento secundário em competição (SDC – “ <i>secondary decay in competition</i> ”).

A dissociação de dois corpos apresenta um único processo que é a separação de cargas. O processo de separação de carga pode ser considerado como um processo de dissociação do par iônico AB^{2+} , como mostrado na equação 1.20.



Ao se desprezar a velocidade térmica antes da dissociação, a lei da conservação do momento induz uma relação anti-simétrica entre o momento cinético de A^+ e B^+ ($p_A = -p_B$). Sob condições de focalização espacial dos íons, o tempo de voo t para qualquer íon pode ser dado pela equação 1.21, onde, t^0 é o tempo de voo para qualquer íon partindo do repouso, k é

uma constante geométrica, que inclui o campo eletrostático de extração, e $p_{//}$ é a projeção do momento cinético inicial ao longo do eixo do detector.

$$t = t^0 - kp_{//} \quad 1.21$$

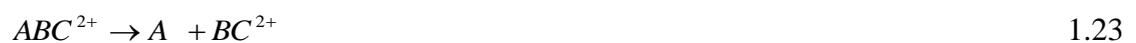
Se a constante da equação 1.21 for desconsiderada, e considerando a anti-simetria dos momentos cinéticos, obtém-se a relação dos tempos de voo dos íons A^+ (t_1) e B^+ (t_2) dados pela equação 1.22.

$$t_2 = -t_1 \quad 1.22$$

Assim, o sinal PEPIICO (A^+ , B^+), projetado em duas dimensões, e representado graficamente pelo tempo t_2 em função de t_1 , resultará em uma mancha em forma de barra, orientada a 45°. O comprimento desta barra reflete a energia cinética liberada na dissociação. Mudando a apresentação gráfica para t_2-t_1 vs t_2+t_1 , a barra ficará orientada horizontalmente.

A dissociação em três corpos apresenta três diferentes mecanismos de separação dependendo da quebra das ligações químicas. Esses diferentes mecanismos são: separação retardada de cargas (DCS – “*deferred charge separation*”), decaimento secundário (SD – “*secondary decay*”) e dissociação combinada (CD – “*concerted dissociation*”).

A separação retardada de cargas (DCS) é um processo onde uma partícula neutra é ejetada numa primeira etapa e em seguida ocorre um processo de separação de cargas como apresentadas nas equações 1.23 e 1.24, respectivamente.



Como na equação 1.24 um mecanismo de separação de cargas correspondente a uma explosão Coulômbica, pode-se afirmar que $p_{A^+} = 0$ e que $p_{B^+} = -p_{C^+}$. Assim, a projeção do sinal PEPIICO em t_2 vs t_1 também será uma mancha em forma de barra, com inclinação de 45° .

O decaimento secundário (SD) é um processo onde ocorre a separação de cargas na primeira etapa, seguido da ejeção de uma partícula neutra, a partir de um dos fragmentos iônicos como apresentado nas equações 1.25 e 1.26.



A análise deste processo é similar à separação retardada de cargas (DCS). Logo, na projeção gráfica t_2 vs t_1 , a figura esperada para um processo de dissociação SD é um paralelogramo, com um dos lados vertical ou horizontal, dependendo de qual partícula é a mais pesada (A^+ ou C^+). O outro lado do paralelogramo terá uma inclinação igual à razão entre as massas de A e C^+ dada pela equação 1.27 ou 1.28 dependendo também de qual das partículas é a mais pesada, A^+ ou C^+ , respectivamente.

$$\frac{m_c}{(m_A + m_C)} \quad 1.27$$

$$\frac{(m_A + m_C)}{m_C} \quad 1.28$$

Na dissociação combinada (CD) observa-se a quebra simultânea de todas as ligações químicas, gerando a variação da distribuição do momento cinético entre as três partículas, conforme observado na equação 1.29.



Neste caso, quanto à projeção gráfica t_2 vs t_1 , a figura esperada para um processo de dissociação CD é uma mancha ovóide.

A dissociação em quatro corpos apresenta os mesmos processos do mecanismo de três corpos, a separação retardada de cargas (DCS), o decaimento secundário (SD) e a dissociação combinada (CD), porém nesse tipo de dissociação mais dois mecanismos podem ser identificados, o decaimento secundário após a separação retardada de cargas (SDDCS – “secondary decay after a deferred charge separation”) e o decaimento secundário em competição (SDC – “secondary decay in competition”).

A separação retardada de cargas (DCS) é um processo onde uma partícula neutra pode ser ejetada na primeira etapa, uma segunda partícula neutra pode ser ejetada na etapa seguinte e depois pode ocorrer o processo de separação de cargas conforme observado nas equações 1.30, 1.31 e 1.32, respectivamente. Contudo, é possível que as duas partículas neutras **AD** sejam ejetadas simultaneamente logo na primeira etapa, seguido do processo de CS. Como esses dois processos são indistinguíveis, a figura esperada na projeção gráfica t_2 vs t_1 para um processo de dissociação DCS é um paralelogramo com inclinação igual a -1.



O decaimento secundário para quatro corpos ocorre da mesma forma que o decaimento secundário para três corpos. Nesse processo, ocorre primeiro a separação de cargas seguido da ejeção de duas partículas neutras, a partir dos fragmentos iônicos gerados nas etapas anteriores, conforme observado nas equações 1.33, 1.34 e 1.35.

$$ABCD^{2+} \rightarrow B^+ + ACD^+ \quad 1.33$$

$$ACD^+ \rightarrow D + AC^+ \quad 1.34$$

$$AC^+ \rightarrow A + C^+ \quad 1.35$$

Dessa forma, a figura esperada da projeção gráfica t_2 vs t_1 para um processo de dissociação secundária (SD) para quatro corpos é um paralelogramo, com um dos lados vertical ou horizontal e o outro lado com uma inclinação igual a razão entre as massas de **A** e **C**⁺ dada pelas equações 1.36 e 1.37 quando **B**⁺ ou **C**⁺ for a partícula mais pesada, respectivamente.

$$-\frac{m_c}{(m_A + m_B + m_D)} \quad 1.36$$

$$-\frac{(m_A + m_C + m_D)}{m_C} \quad 1.37$$

O Decaimento Secundário após a Separação Retardada de Cargas é um processo onde observa-se a ejeção de uma partícula neutra **D** conforme observado na equação 1.38 e a formação de um fragmento iônico de três corpos, cuja dissociação segue um processo de decaimento secundário como observado nas equações 1.39 e 1.40, respectivamente.

$$ABCD^{2+} \rightarrow ABC^{2+} + D \quad 1.38$$

$$ABC^{2+} \rightarrow AB^+ + C^+ \quad 1.39$$

$$AB^+ \rightarrow A + B^+ \quad 1.40$$

Dessa maneira, a figura esperada na projeção gráfica t_2 vs t_1 para um processo de dissociação SDDCS é um paralelogramo, com um dos lados vertical ou horizontal e o outro lado com uma inclinação igual a razão entre as massas de **A** e **C**⁺, como observado nas equações 1.41 e 1.42, quando **B**⁺ ou **C**⁺ for a partícula mais pesada, respectivamente.

$$\frac{m_B}{(m_A + m_B)} \quad 1.41$$

$$\frac{(m_A + m_B)}{m_B} \quad 1.42$$

A diferença entre este processo e os dois anteriores é que para o SDDCS pode-se afirmar que a dissociação ocorre em três diferentes etapas, o que não é possível nos processos DCS e SD.

O Decaimento Secundário em Competição (SDC) é um processo onde observa-se uma separação de cargas seguida de dois decaimentos secundários em competição conforme observado nas equações nas equações 1.43, 1.44 e 1.45, respectivamente.

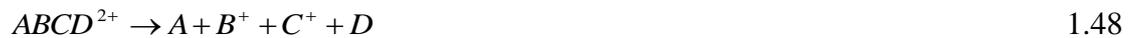


Desprezando-se a energia cinética liberada pelos dois fragmentos neutros, a figura esperada para um processo de dissociação SDC é um paralelogramo, com um dos lados vertical ou horizontal e o outro lado com uma inclinação igual a razão entre as massas de **A** e **C**⁺, como observado nas equações 1.46 e 1.47, respectivamente, quando **B**⁺ ou **C**⁺ for a partícula mais pesada. Neste caso, tem-se a certeza de que as partículas neutras **A** e **D** não estão ligadas quimicamente.

$$\frac{\frac{m_B}{(m_A + m_B)}}{\frac{m_C}{(m_C + m_D)}} \quad 1.46$$

$$\frac{\frac{m_C}{(m_C + m_D)}}{\frac{-m_A}{(m_A + m_B)}} \quad 1.47$$

A Dissociação Combinada (CD) é um processo onde ocorre a produção de duas partículas carregadas e duas partículas neutras. Este processo é improvável, mas a quebra das ligações químicas pode ocorrer tão rapidamente, que se torna impossível identificar experimentalmente as diferentes etapas da dissociação, como observado na equação 1.48.



Provavelmente, na projeção gráfica t_2 vs t_1 , a figura esperada para este processo de dissociação também seja uma mancha ovóide, tal como na dissociação combinada para três corpos.

O espectro de PEPIICO é apresentado sob a forma de um gráfico, onde o eixo x é o tempo de voo do primeiro íon, o eixo y é o tempo de voo do segundo íon e o eixo z é o número de vezes que o par primeiro íon- segundo íon ocorreu. Esses espectros serão apresentados no capítulo de desenvolvimento.

5.2.3 PIY

A Produção Parcial de Íons corresponde a porcentagem da contribuição relativa de cada fragmento em um espectro de massas. O PIY é um gráfico que relaciona a produção

parcial de íons em porcentagem com as energias e serão apresentados no capítulo de desenvolvimento.

6 Espécies químicas estudadas

As espécies químicas estudadas nesse trabalho foram a acetona e o DMSO. Suas principais características e utilidades serão descritas a seguir. Escolheu-se essas espécies químicas por serem moléculas comuns, de fácil acesso e devido ao fato delas apresentarem estruturas que permitem a comparação de várias de suas propriedades físicas e químicas.

6.1 Acetona

Acetona (C_3H_6O), cujo nome IUPAC é propanona, é umas das moléculas mais importantes na química orgânica (Almeida, 2014). É o membro mais simples da família da cetona e um dos compostos orgânicos voláteis mais abundantes da troposfera (Harrison, 2011), além de ser usada em muitos processos como solvente (Almeida, 2014). A Figura 1.16 apresenta a estrutura da acetona, onde o átomo de oxigênio está representado em vermelho, os átomos de carbonos em preto e os átomos de hidrogênios em cinza.

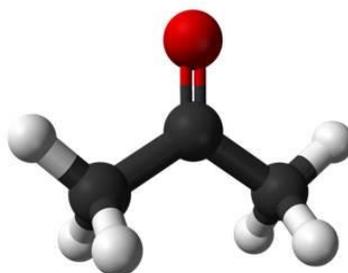


Figura 1.16: Estrutura da acetona (Leite, 2012)

Além de ser um contaminante transportado por via aérea (Henderson, 2004), a acetona é um reagente orgânico comum, e pode ser um intermediário ou um produto em muitos

processos catalíticos (Henderson, 2004). A Tabela 1.5 apresenta algumas propriedades da acetona.

Tabela 1.5: Propriedades da acetona.

Propriedades	Valores
Peso molecular	58 g/mol
Fórmula molecular	C ₃ H ₆ O
Temperatura de ebulição	56,1 °C
Temperatura de fusão	-94,6 °C
Pressão de vapor	266,6 mbar (22,7 °C)
Grupo de ponto	C _{2v}

Estudos recentes sugeriram que a absorção da acetona pelo oceano é grande, podendo ser este o maior depósito natural. Entretanto, outros estudos sugerem que a acetona é emitida a partir do oceano, especialmente por bactérias marinhas aeróbicas. (Harrison, 2011).

A acetona foi a primeira molécula de 10 átomos encontrada no meio interestelar (ISM), detectada pela primeira vez por Combes et al (Almeida, 2014). No meio interestelar está associada com ambientes de formação de estrelas, além de ser um precursor de espécies pré-bióticas (Almeida, 2014).

A acetona influencia indiretamente a produção de ozônio e tem grande importância na capacidade de oxidação da atmosfera. A contribuição mais significativa da acetona à carga atmosférica é a oxidação de precursores orgânicos, também emitidos por fontes biogênicas, incluindo alcanos, alcenos e terpenos (Harrison, 2011).

A primeira observação de fotofragmentação para a acetona em fase gasosa foi proposta em 1983 por Eberhardt et al, onde a excitação foi observada seletivamente do C 1s (C=O) para o $\pi^*(C=O)$. Eberhardt et al. também previram o uso de Raios-X como ferramenta para quebrar grandes moléculas orgânicas em sítios específicos como C, N ou S (Tanaka, 2001).

A espectroscopia da acetona na borda K é bastante conhecida e vários estudos podem ser encontrados na literatura (Rossi, 1992; Liao, 1999; Angeli, 2005).

6.2 Dimetilsulfóxido (DMSO)

O DMSO é um análogo de enxofre da molécula de acetona, (Thorson, 1999). É um solvente dipolar e aprótico (Zheng Y, 1996a), comum e versátil, além de ser muito utilizado em laboratórios e indústria. Tem sido amplamente utilizado como uma alternativa para solventes aquosos, devido à elevada solubilidade de peptídeos e proteínas (Zheng Y, 1996b), por facilmente desnaturar as proteínas (Zheng Y, 1996a), e por muitos agentes que não são solúveis em água serem solúveis em DMSO (Drage, 2007). A Figura 1.17 apresenta a estrutura do DMSO, onde o átomo de oxigênio está representado em vermelho, o átomo de enxofre em amarelo, os átomos de carbono em preto e os átomos de hidrogênio em cinza.

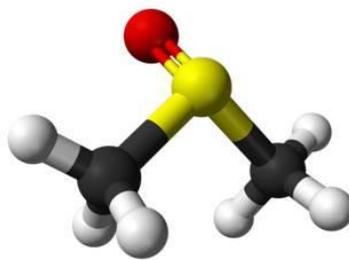


Figura 1.17: Estrutura do Dimetilsulfóxido (Leite, 2012)

O DMSO é resistente à hidrólise e a decomposição térmica, podendo ser usada em reações com alta acidez e em reações com temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição. Constatou-se que pode aumentar o crescimento de plantas em 15-20%, quando usada como solvente para diversos herbicidas, fungicidas e hormônios de plantas (Drage, 2007).

As taxas de reações com ânions são seletivas em DMSO devido à solvatação de cátions e, por isso, essas reações podem ocorrer com uma velocidade de até um milhão de vezes maior do que em outros solventes. Algumas reações como alquilação, ciclização, condensação e eterificação podem ser mais seletivas e podem dar maiores rendimentos em DMSO (Sze, 1988).

A Tabela 1.6 apresenta algumas propriedades do DMSO.

Tabela 1.6: Propriedades do DMSO.

Propriedades	Valores
Peso molecular	78 g/mol
Fórmula molecular	C ₂ H ₆ SO
Temperatura de ebulição	189 °C
Temperatura de fusão	18,5 °C
Pressão de vapor	0,8 mbar (20 °C)
Grupo de ponto	Cs

A espectroscopia do DMSO na borda K é bastante conhecida e vários estudos podem ser encontrados na literatura (Zheng Y, 1996a; Zheng Y, 1996a; Cubbage, 2001).

7 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo geral estudar e comparar a dinâmica de fotofragmentação das moléculas de acetona e DMSO. Como objetivos específicos citam-se:

- estudar os estados excitados das moléculas de acetona e DMSO nas regiões do C 1s e O 1s, através dos espectros de fotoabsorção;
- estudar os estados excitados da molécula de DMSO nas regiões do S 2s, e do S 2p, através dos espectros de fotoabsorção;
- estudar a dinâmica de fotofragmentação das moléculas de acetona e DMSO a partir de estados excitados de valência e camada interna, utilizando as técnicas de coincidências (PEPICO e PEPIPICO), a espectroscopia TOF e a luz síncrotron;
- verificar como os grupamentos C=O e S=O influenciam na dinâmica de fragmentação das moléculas de acetona e DMSO, respectivamente.

DESENVOLVIMENTO

1 Parte Experimental

Os espectros de massas, de fotofragmentação e de fotoabsorção do DMSO e da acetona apresentados nesse trabalho foram adquiridos nas linhas de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) e SGM (*Spherical Grating Monochromator*), localizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

Em ambas as linhas, a pressão de base da câmara foi mantida em 1×10^{-8} mbar. O sistema de injeção de amostra foi ligado à câmara experimental por meio de uma válvula de vazamento (“leak valve”). Uma agulha de aço inoxidável foi usada para injetar a amostra na região de fragmentação do espectrômetro de massas em uma direção perpendicular a entrada do TOF e ao feixe de luz síncrotron monocromatizada (Figura 2.1). A pressão da amostra foi mantida em 6×10^{-6} mbar durante a aquisição de dados.

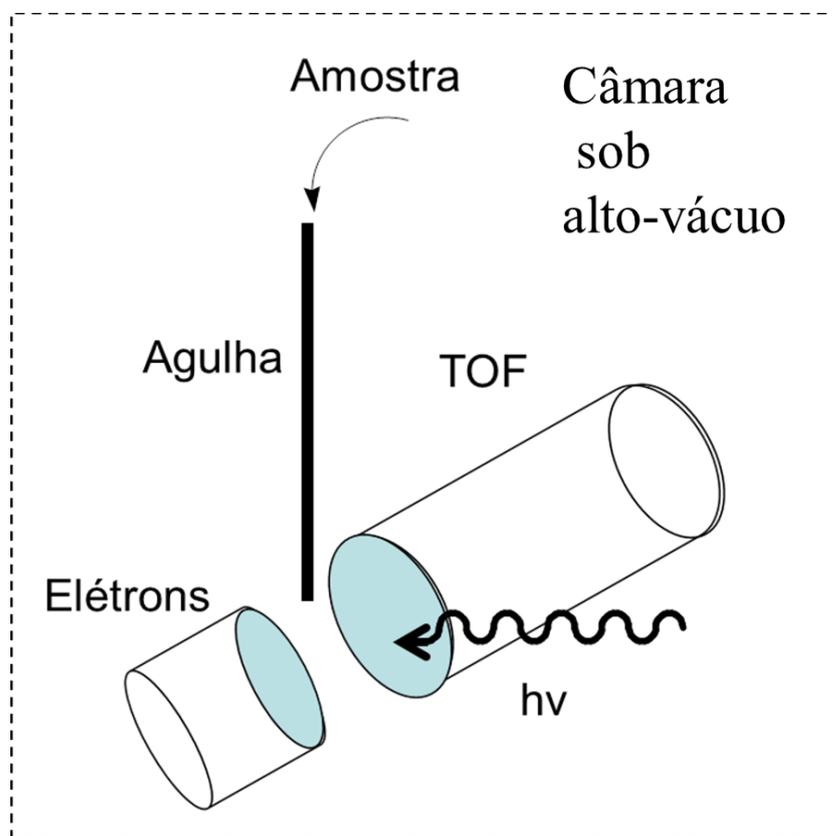


Figura 2.1: Esquema de injeção da amostra

Os dados de fotofragmentação apresentados nesse trabalho foram adquiridos através do programa IGOR-PRO. Após a aquisição, esses dados foram tratados através de programas específicos, tais como, IGOR-PRO, SIGMA PLOT e Excel.

Os dados de fotoabsorção foram adquiridos através do programa 3-WinDCM, que é o software padrão utilizado nas linhas de luz do LNLS. Para os dados de fotoabsorção além do programa SIGMA PLOT, também foram utilizados os programas não comerciais desenvolvidos por pesquisadores da McMaster University (Hamilton-Ontario-Canada), o BAN e o BGAUS. Os programas utilizados estão descritos no anexo A dessa dissertação.

Os espectros de fotoabsorção foram tratados através das seguintes etapas correção de background (correção de fundo), média dos espectros originais, calibração em energia, estimativa do potencial de ionização, desconvolução das bandas e normalização pela força do oscilador atômico, utilizando especificamente os programas BAN e BGAUSS.

Para o estudo da dinâmica de fotofragmentação das moléculas de acetona e DMSO foram adquiridos os espectros de multico incidência iônica, através das técnicas de PEPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Coincidence) e PEPPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion-Coincidence), bem como os espectros da produção parcial de íons (PIY- partial ion yield).

2 Resultados

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho para o estudo da dinâmica de fotofragmentação das moléculas de DMSO e acetona. Inicialmente, serão apresentados os espectros de fotoabsorção, seguidos dos espectros de multico incidência iônica.

2.1 Espectro de fotoabsorção

Todos os espectros de fotoabsorção apresentados a seguir tiveram seu sinal de fundo (background) corrigido e foram calibrados em energia utilizando os dados da literatura. A desconvolução dos espectros e o ajuste da melhor curva foram realizados utilizando-se curvas do tipo Gaussianas, Lorentz e arco tangente.

2.1.1 Acetona

A amostra de acetona utilizada nesse trabalho foi adquirida da Sigma-Aldrich, com pureza de 99% e utilizada sem qualquer outra purificação. As impurezas do ar e voláteis dissolvidos foram removidos do sistema através de uma série de ciclos de bombeamento, congelamento e descongelamento.

A Figura 2.2 apresenta o espectro de produção total de íons TIY (“*Total Ion Yield*”) da acetona, na região do C 1s.

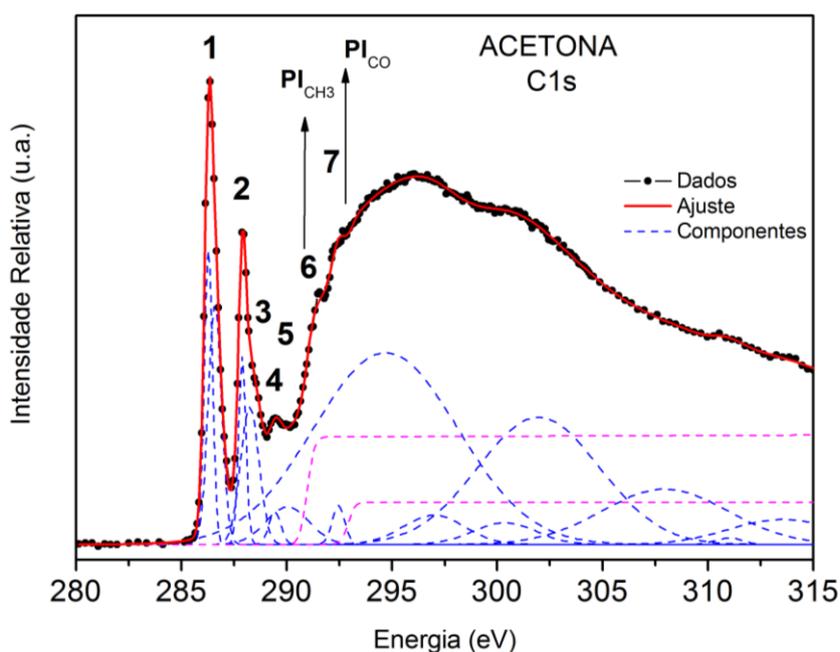


Figura 2.2: Espectro de TIY para a acetona na borda do C 1s (Leite, 2012)

A análise do espectro na borda C 1s, revela duas bandas intensas nas energias de 286,44 eV e 287,95 eV, referentes aos picos 1 e 2 da Figura 2.2, cujas transições foram atribuídas para $\pi^*_{C=O}$ e 3s (CH₃), respectivamente, conforme observado na Tabela 2.1. Além disso, outras bandas localizadas entre 289,0 e 294,0 eV também estão indicadas na figura 2.2 e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.1. Devido ao fato de existirem dois ambientes químicos para os átomos de carbono (CH₃ e CO), observa-se no espectro do C1s da acetona a presença de dois potenciais de ionização, ajustadas por funções do tipo erro.

A Tabela 2.1 apresenta as energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona na região do C 1s nesse trabalho e em trabalhos da literatura.

Tabela 2.1: Energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona na borda do C 1s (Leite, 2012)

C 1s				
#	este trabalho	Literatura ^a	Literatura ^b	Atribuições
1	286,44	286,44	286,80	$\pi^*_{C=O}$
2	287,95	287,44	288,37	3s (CH ₃)
3	288,32	288,21	289,00	3p (CH ₃)
4	289,21	289,66	289,98	4p (CH ₃)
5	290,21	290,05	290,53	5s (CH ₃)
PI C _{1s} (CH ₃)	#	290,90	291,08	∞
6	291,50	291,53	291,90	-
7	292,40	292,45	292,60	4p (CO)
PI C _{1s} (C=O)	#	293,50	293,71	∞

^a (Prince , 2003).

^b (Hitchcock , 1980).

A Figura 2.3 apresenta o espectro de produção total de íons TIY (“*Total Ion Yield*”) da acetona na região do O 1s.

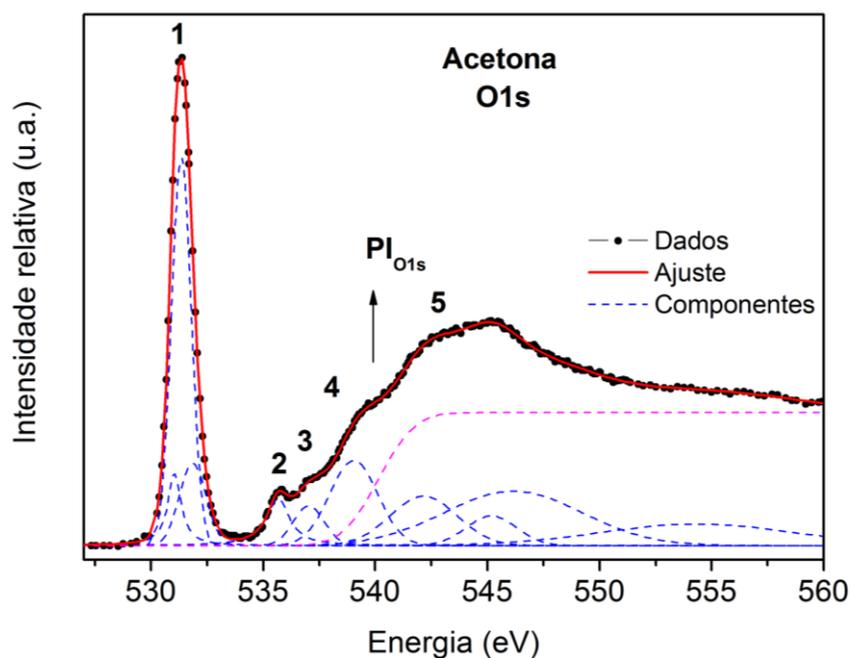


Figura 2.3: Espectro de TIY para a acetona na borda do O 1s (Leite, 2012)

A análise do espectro na borda do O 1s da acetona, revela uma banda intensa na energia de 531,38 eV, referente ao pico 1 da Figura 2.3, cuja transição eletrônica foi atribuída como π^* , conforme apresentado na Tabela 2.2. Várias outras bandas entre 534,0 e 541,0 eV também são observadas nesse espectro e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.2. Como essa molécula apresenta um único ambiente químico para o átomo de oxigênio, observa-se somente um potencial de ionização, ajustado com uma função do tipo erro.

A Tabela 2.2 apresenta as energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona do O 1s nesse trabalho e em trabalhos da literatura.

Tabela 2.2: Energias e as respectivas atribuições para a molécula da acetona na borda do O 1s (Leite, 2012)

O 1s				
#	este trabalho	Literatura ^a	Literatura ^b	Atribuições
1	531,38	531,38	531,30	π^*
2	535,63	535,60	535,70	3p
3	537,04	536,94	537,60	4p
4	-	537,60	-	Estado Rydberg
PI O _{1s}	#	537,90	537,91	Dupla excitação
5	542,07	543,1 ± 0,4	542,80	∞

^a (Prince , 2003).

^b (Hitchcock , 1980).

2.1.2 DMSO

O DMSO foi adquirido da Sigma-Aldrich, com pureza de 99% e utilizado sem qualquer outra purificação. As impurezas do ar e voláteis foram removidas do sistema através de uma série de ciclos de bombeamento, congelamento e descongelamento.

A Figura 2.4 apresenta o espectro de produção total de íons TIY do DMSO na região do C1s.

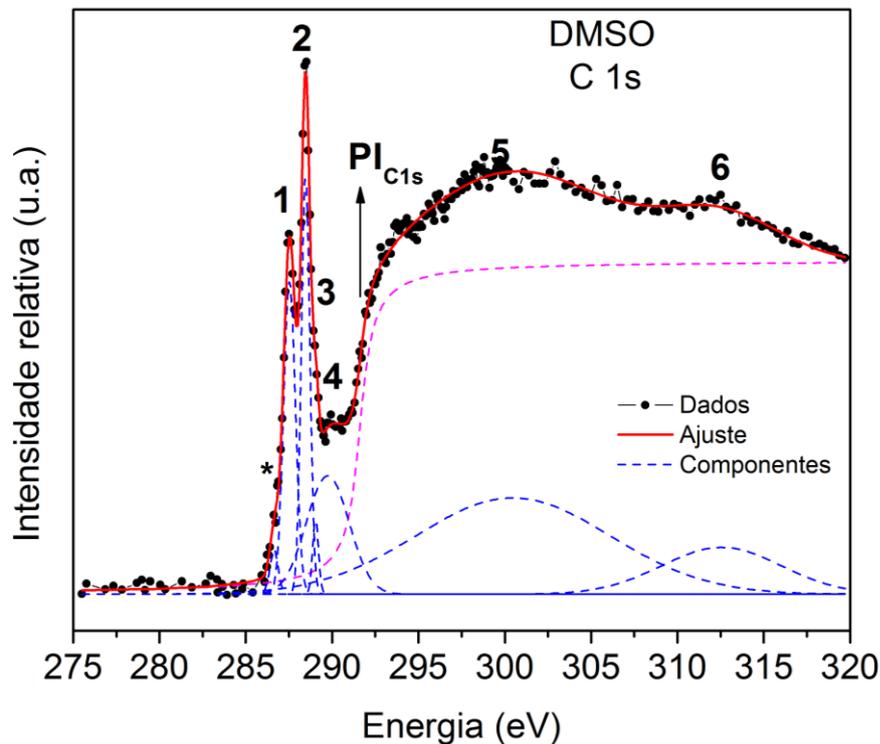


Figura 2.4: Espectro de TIY para o DMSO na borda do C 1s (Leite, 2012).

A análise do espectro na borda do C 1s, revela duas bandas intensas nas energias de 287,56 eV e 288,47 eV, referentes aos picos 1 e 2 da Figura 2.4, cujas transições foram atribuídas como ($\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$) e ($\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-H}$), respectivamente, conforme observado na Tabela 2.3. Além disso, outras bandas localizadas entre 289,0 e 300,0 eV também estão indicadas na Figura 2.4 e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.3. Devido ao fato de existir somente um ambiente químico para o átomo de carbono observa-se no espectro do C 1s do DMSO a presença de um potencial de ionização, ajustado com uma função do tipo erro. Uma outra possível estrutura que aparece em 286,67 eV, marcada com (*) na Figura 2.4, pode ser explicada através da decomposição térmica e sa fotólise do DMSO que produzem espécies identificadas como CH₄, C₂H₄ e SO₂. Como os espectros do C 1s dos hidrocarbonetos apresentam algumas estruturas bem definidas na região entre 286 e 288 eV, é provável que o ombro em 286,67 apareça como uma combinação dessas estruturas (Leite, 2012).

A Tabela 2.3 apresenta as energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na região do C 1s nesse trabalho e em trabalhos da literatura.

Tabela 2.3: Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na borda do C 1s (Leite, 2012)

C 1s			
#	este trabalho	Literatura ^c	Atribuições
*	286,67	-	-
1	287,56	287,43	($\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$)
2	288,47	288,47	($\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-H}$)
3	289,06	289,01	4p
4	289,87	289,87	5p
PI C _{1s}	#	291,29	∞
5	301,00	297,70	S 3d ressonante
6	313,00	#	-

^c (Sze, 1988)

A Figura 2.5 apresenta o espectro de produção total de íons TIY do DMSO na região do O 1s.

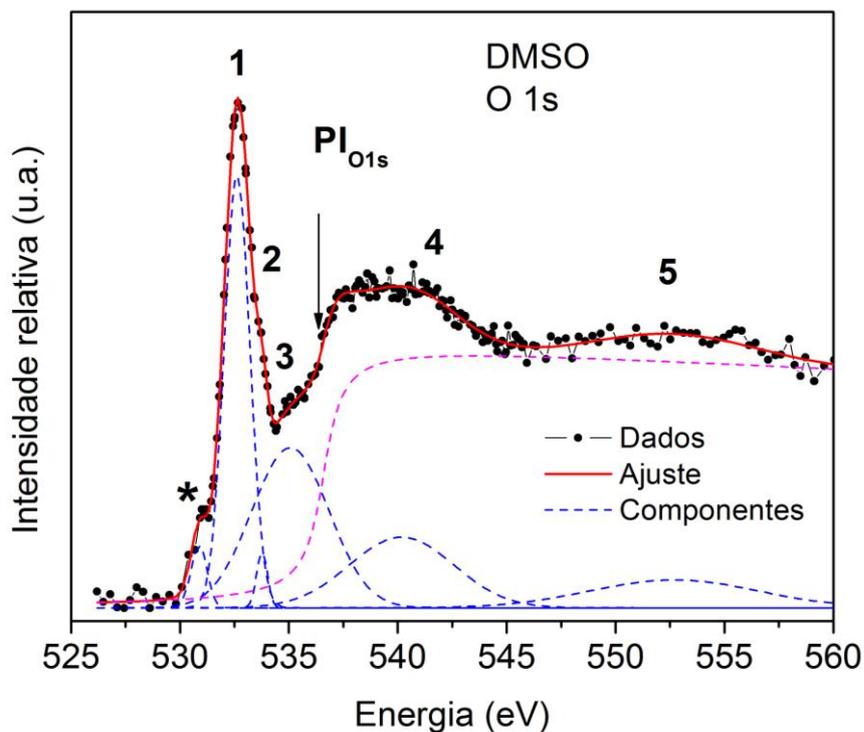


Figura 2.5: Espectro de TIY para o DMSO na borda do O 1s

A análise do espectro na borda do O 1s para o DMSO, revela uma banda intensa na energia de 532,66eV, referente ao pico 1 da Figura 2.5 referente a $(\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O})$; $\sigma^*_{S=O}$, conforme pode ser observado na Tabela 2.4. Várias outras bandas entre 533,0 e 539,0 eV também são observadas nesse espectro e as suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.4. Como essa molécula apresenta um único ambiente químico para o átomo de oxigênio, observa-se somente um potencial de ionização, ajustado como uma função do tipo erro.

Além disso, podemos observar nesse espectro a presença de uma estrutura pouco definida em 531,04 eV, não observada nos espectros de perda de energia de camada interna (ISEELS). Essa estrutura pode ser associada a uma contaminação do SO₂ na amostra analisada de DMSO, uma vez que a mesma já foi relatada na literatura por Sze et al, no espectro da borda S1s, na energia de 2472,8 eV. Além disso, espectros da literatura do SO₂ mostram uma estrutura em 530,56 eV, o que reforça a sugestão desse ombro ser uma contaminação da amostra de DMSO por SO₂ (Leite, 2012).

A Tabela 2.4 apresenta as energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na região do O 1s nesse trabalho e em trabalhos da literatura.

Tabela 2.4: Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na borda do O 1s (Leite, 2012)

O 1s			
#	este trabalho	Literatura ^{*3}	Atribuições
*	531,04	-	
1	532,66	532,66	$(\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O})$; $\sigma^*_{S=O}$
2	533,21	533,11	4s
3	533,89	533,91	$(\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-H})$
4	534,99	535,06	5s, 4d
PI O _{1s}	#	536,67	∞
5	538,21	536,80	S 3d ressonante
6	541,25	540,70	S 3d ressonante
7	553,68	556,10	S 3d ressonante

^c (Sze, 1988)

A Figura 2.6 apresenta o espectro de produção total de íons TIY do DMSO na região do S 2p.

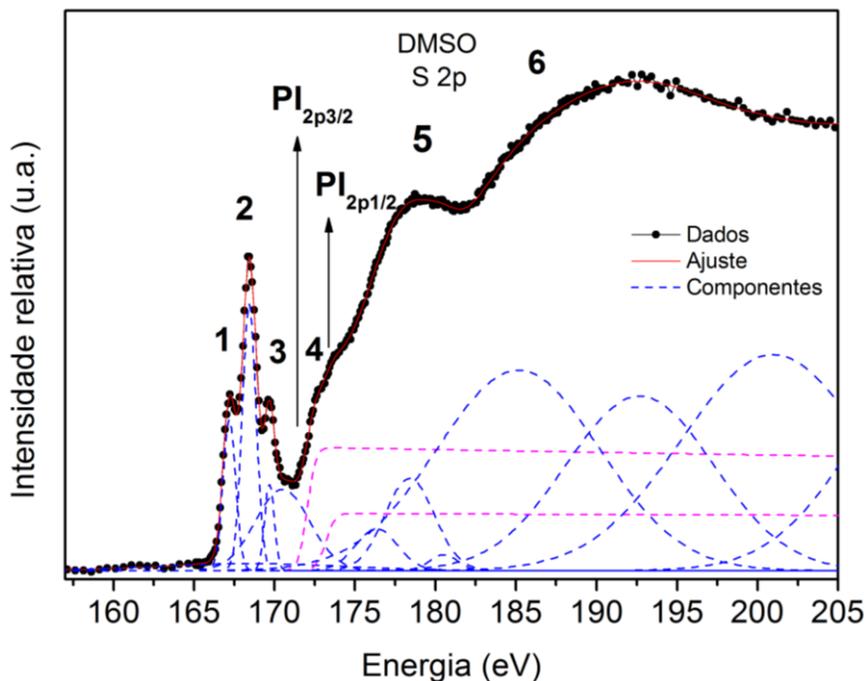


Figura 2.6: Espectro de TIY para o DMSO na borda do S 2p

A análise do espectro de TIY na borda do S 2p do DMSO na Figura 2.6, revela três bandas intensas nas energias de 167,18 eV, 168,41 eV e 169,66 eV, referentes aos picos 1, 2 e 3, respectivamente, da Figura 2.6, cujas transições eletrônicas foram atribuídas como $(\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O})$, $[(\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}); 4s]$ e $4p/4s$ respectivamente, conforme observado na Tabela 2.5. Várias outras bandas entre 172,0 e 179,0 eV também são observadas nesse espectro e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.5.

A Tabela 2.5 apresenta as energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO, nas bordas do S 2s e S 2p, nesse trabalho e em trabalhos da literatura.

Tabela 2.5: Energias e as respectivas atribuições para a molécula do DMSO na borda do S 2s e S 2p (Leite, 2012).

S 2s e S 2p			
#	este trabalho	Literatura ^c	Atribuições
1	167,18	167,18	($\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$)
2	168,41	168,44	($\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$), 4s
3	169,66	169,62	4p/4s
PI S _{2p3/2}	#	171,91	∞
4	172,75	172,63	7s, 6d
PI S _{2p1/2}	#	173,21	∞
5	178,03	178,30	S 3d ressonante
6	188,75	189,40	S 3d ressonante
7	231,65	231,33	($\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$), $\sigma^*_{S=O}$
PI S _{2s}	#	236,20	∞

^c (Sze, 1988)

Embora essa molécula apresente um único ambiente químico para o átomo de enxofre, observam-se dois potenciais de ionização devido a multiplicidade de spin nos orbitais p (2p_{1/2} e 2p_{3/2}).

A Figura 2.7 apresenta o espectro de produção total de íons TIY do DMSO na região do S 2s.

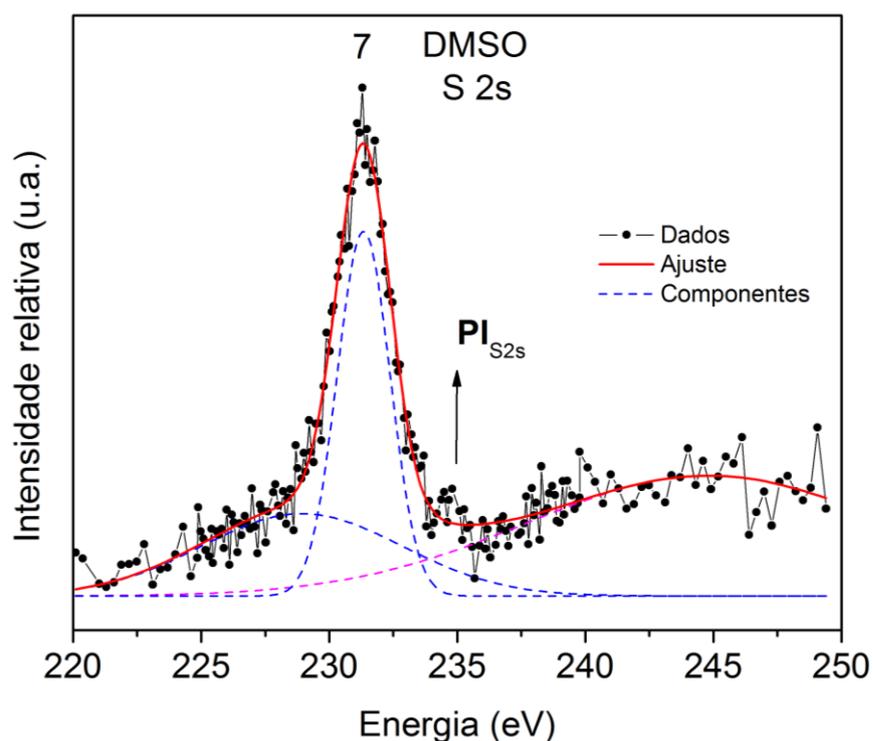


Figura 2.7: Espectro de TIY para o DMSO na borda do S 2s.

Ao analisar a região do S 2s do DMSO na Figura 2.8, observa-se uma banda intensa na energia de 232,0 eV, referente ao pico 7 da Figura 2.7 e cuja transição eletrônica foi atribuída para $(\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O})$, $\sigma^*_{S=O}$, conforme observado na Tabela 2.5. Como essa molécula apresenta um único ambiente químico para o átomo de enxofre, observa-se um potencial de ionização.

2.2 Espectros de Fotofragmentação

A seguir serão apresentados os dados de fotofragmentação adquiridos nesse trabalho para as moléculas de acetona e de DMSO.

2.2.1 Acetona

A molécula de acetona foi analisada, neste trabalho, nas bordas do C 1s e O 1s, onde foram adquiridos espectros de PEPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Coincidence). Os resultados observados serão apresentados e discutidos a seguir.

a. Espectros de PEPICO nas regiões do C 1s e O 1s

Na Figura 2.8 apresentamos os espectros de PEPICO da acetona nas energias 280,0 eV, 286,0 eV, 288,0 eV, 305,0 eV, 530,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV. Podemos observar que os íons formados são os mesmos, independentemente das energias analisadas e que o H^+ é o pico de maior intensidade em todos os espectros. Nota-se a presença do íon H_2^+ com m/z igual a 2, que é derivado de rearranjo. Outros picos também podem ser observados e estão distribuídos entre os grupos H_xC^+ , $H_xC_2^+$ e $H_xC_3^+$.

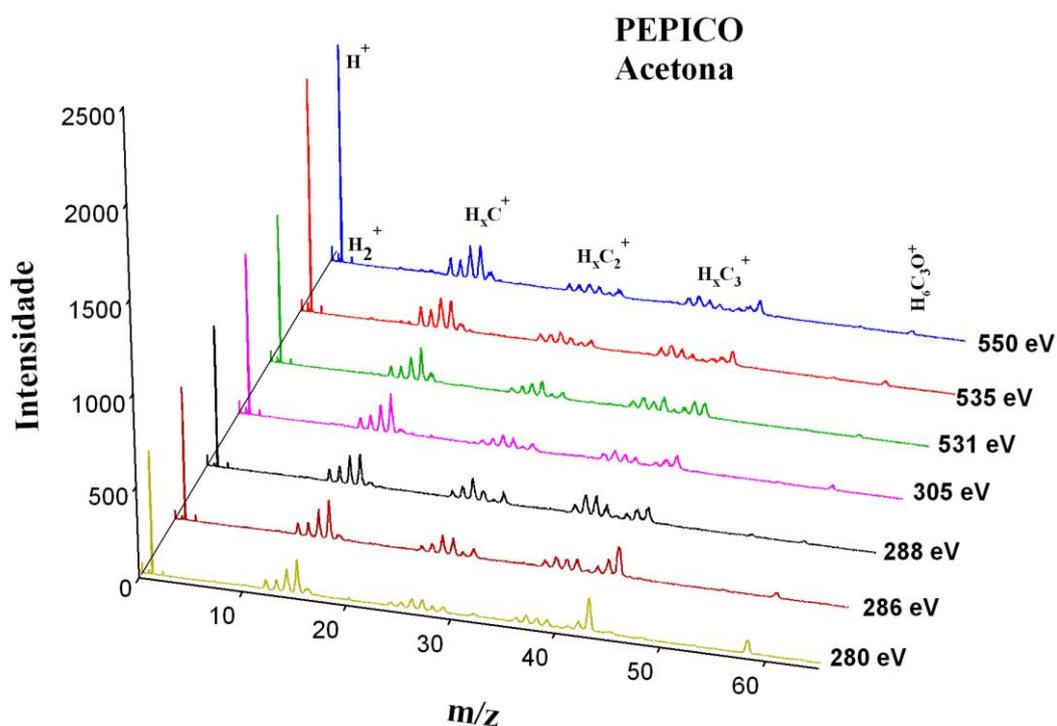


Figura 2.8: Espectros de massas da acetona nas energias de 280,0 eV, 286,0 eV, 288,0 eV, 305,0 eV, 530,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV.

A Figura 2.9 apresenta um esquema com os fragmentos que podem ser observados no processo de fotofragmentação da molécula de acetona, desconsiderando-se possíveis rearranjos. Este esquema é proposto a partir das conectividades entre os átomos e grupos de átomos da molécula de acetona e não sugere canais específicos de fragmentação.

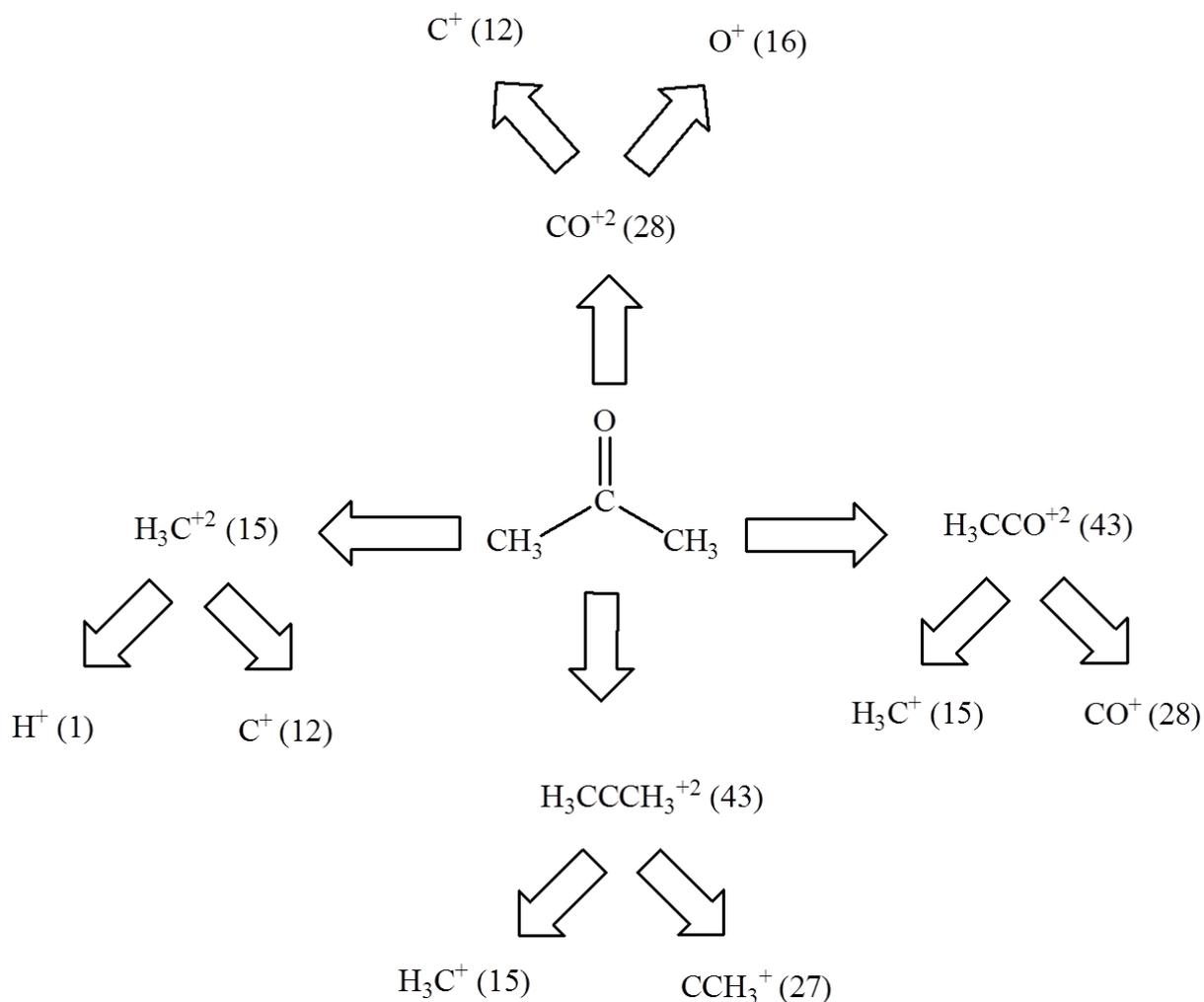


Figura 2.9: Esquema de possíveis fragmentos da acetona

Todos os sinais observados no espectro de PEPICO da molécula de acetona e as respectivas sugestões de atribuição para cada fragmento são observados na Tabela 2.6. Além disso, nessa tabela também são observados todos os fragmentos propostos para a acetona no esquema da Figura 2.9.

Tabela 2.6: Relação massa/carga dos sinais observados no espectro de PEPICO e os possíveis fragmentos para a acetona

m/z	Fragmentos sugeridos
1	H ⁺
2	H ₂ ⁺
12	C ⁺
13	HC ⁺
14	H ₂ C ⁺
15	H ₃ C ⁺
16	O ⁺
24	C ₂ ⁺
25	HC ₂ ⁺
26	H ₂ C ₂ ⁺
27	H ₃ C ₂ ⁺
28	CO ⁺
29	HCO ⁺ / C ₂ H ₅ ⁺
36	C ₃ ⁺
37	HC ₃ ⁺
38	H ₂ C ₃ ⁺
39	H ₃ C ₃ ⁺
40	C ₂ O ⁺ / H ₄ C ₃ ⁺
41	HC ₂ O ⁺ / H ₅ C ₃ ⁺
42	H ₂ C ₂ O ⁺ / H ₆ C ₃ ⁺
43	H ₃ C ₂ O ⁺
58	H ₆ C ₃ O ⁺

A figura 2.10 apresenta os espectros de massa da acetona nas energias 280,0 eV, 286,4 eV, 287,9 eV, 305,0 eV, 531,4 eV, 535,6 eV e 550,0 eV e suas respectivas atribuições. Essas energias foram selecionadas a partir das estruturas observadas nos espectros de fotoabsorção

nas regiões do C 1s e O1s (veja Figuras 2.2 e 2.3). Nesta figura é possível comparar as intensidades relativas entre os diferentes íons produzidos em cada energia.

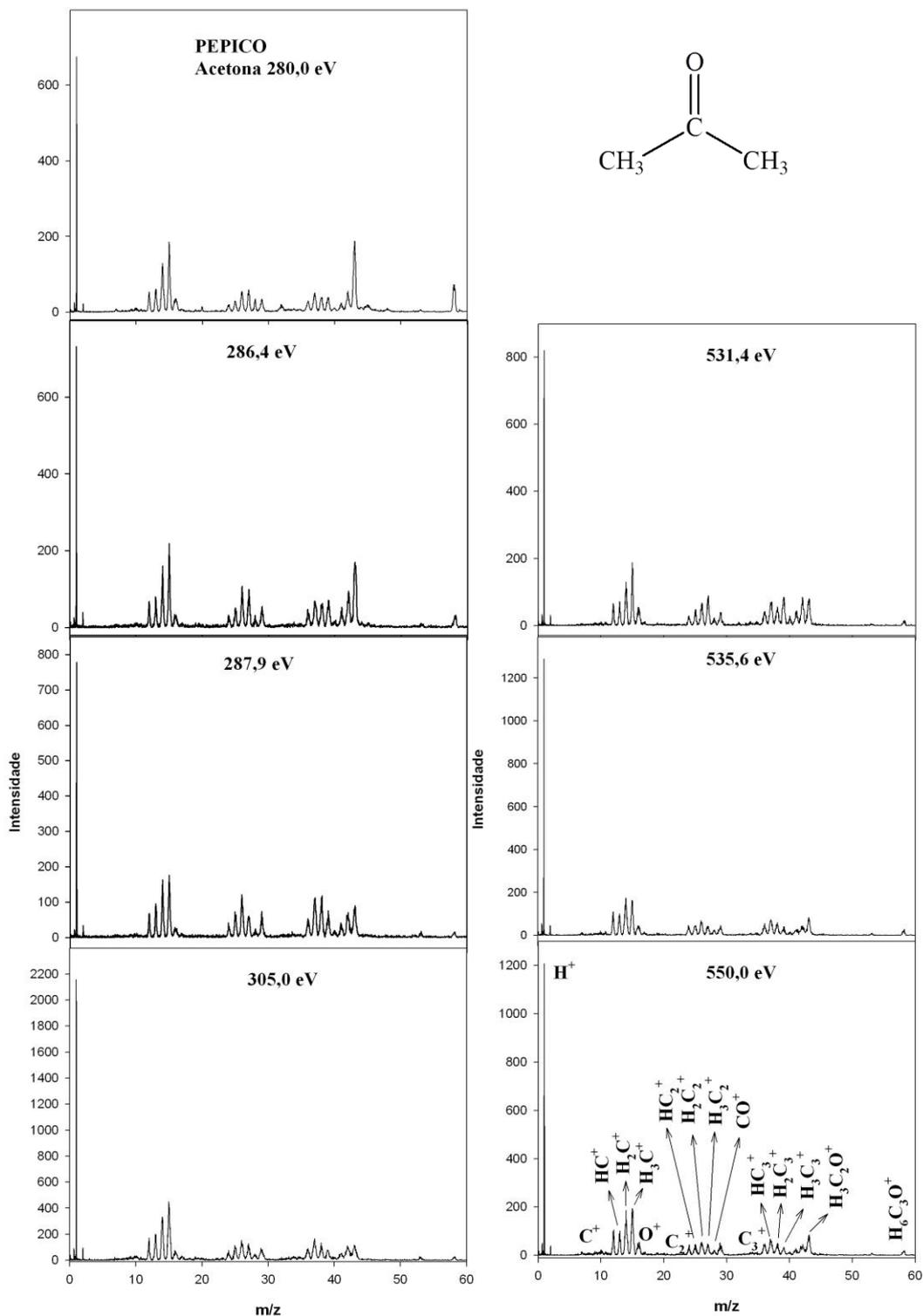


Figura 2.10: Espectros de massas da acetona nas energias de 280,0eV, 286,4eV, 287,9eV, 305,0eV, 531,4eV, 535,6eV e 550,0eV e suas respectivas atribuições

Podemos observar na Figura 2.10 que o íon molecular ($\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$, m/z 58) está presente em todas as energias analisadas. Observamos também que as intensidades desse íon diminuem com o aumento da energia de ionização/excitação, nas energias de 280,0eV, 286,4eV, 287,9eV e 305,0eV. Nas energias 531,4eV, 535,6eV e 550,0eV a intensidade desse íon se torna, praticamente, constante, conforme observado na Tabela 2.7. Nessa Tabela estão apresentados os valores das áreas do fragmento $\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$ e a sua normalização, utilizando o tempo de aquisição e a corrente do anel para cada energia. As áreas de cada fragmento foram obtidas através dos espectros de PEPICO, utilizando-se uma função gaussiana.

Tabela 2.7: Valores das áreas do fragmento $\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$ e a sua normalização pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel

E (eV)	Área do $\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$	Normalização
280,0	39,86	0,0042
286,4	14,77	0,0021
287,9	7,18	0,0032
305,0	3,42	0,0005
531,4	5,98	0,0014
535,6	9,54	0,0011
550,0	8,42	0,0013

Essas observações para o íon molecular são corroboradas através do gráfico da área normalizada pela energia do fóton na Figura 2.11. Além disso, observa-se, também, que embora a intensidade do íon molecular seja praticamente constante nas energias de 531,4 eV, 535,6 eV e 550,0 eV, ela é menor que nas outras energias analisadas.

A Figura 2.11 apresenta um gráfico da área normalizada através do tempo de aquisição e da corrente do anel do fragmento $\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$ pela energia do fóton da molécula de acetona.

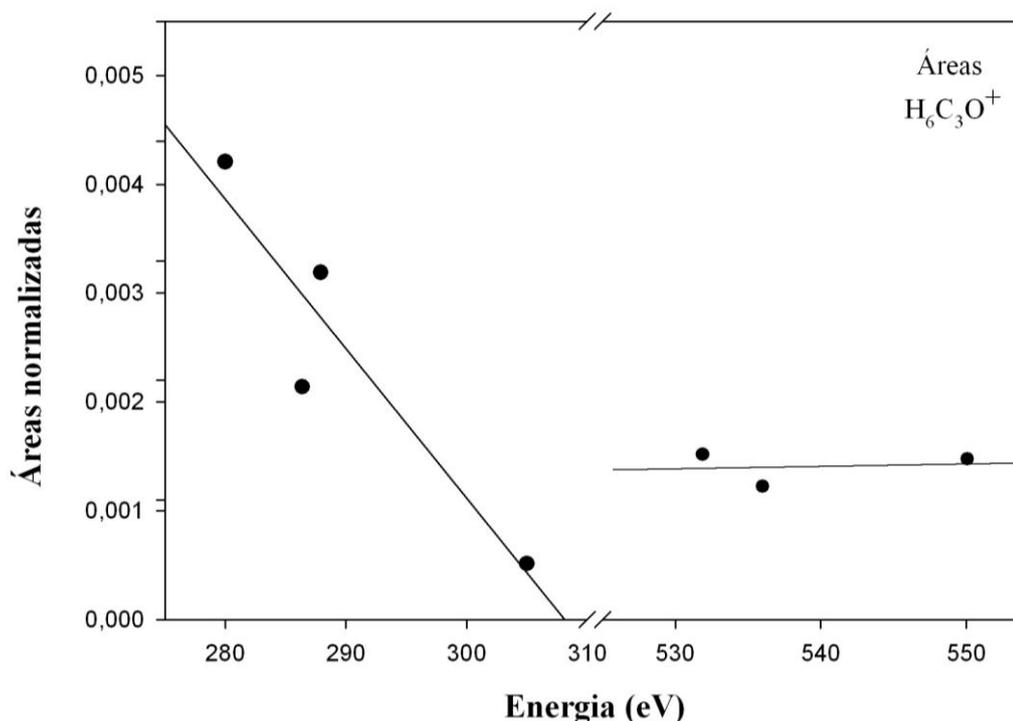


Figura 2.11: Gráfico da área normalizada do fragmento $\text{H}_6\text{C}_3\text{O}^+$ pela energia do fóton.

Analisando a Figura 2.10, observa-se que os íons $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$ e H_3C^+ estão presentes em todas as energias apresentadas, o que pode indicar que um caminho possível de dissociação para esta molécula seja a quebra de uma das ligações C-C, conforme apresentado na reação 1. Esta fragmentação segue a conectividade da molécula conforme indicado na Figura 2.9.



Podemos observar que a relação entre as áreas dos fragmentos $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+/\text{H}_3\text{C}^+$, em menores energias (280,0 eV e 286,4 eV), é maior que 1, ou seja, a produção do fragmento $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$ é maior do que do fragmento H_3C^+ . À medida que as energias de excitação aumentam, a relação entre a produção dos fragmentos $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$ e H_3C^+ diminui, conforme observado na Tabela 2.8. Esta tabela apresenta os valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ e $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$ e a razão $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em função da energia do fóton.

Tabela 2.8: Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$ e da relação $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}^+$ em função da energia do fóton

E (eV)	H_3C^+	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}^+$
280,0	63,49	95,73	1,50
286,4	55,50	79,87	1,44
287,9	50,72	42,92	0,85
305,0	51,19	23,71	0,46
531,4	51,20	40,18	0,78
535,6	59,90	39,84	0,66
550,0	71,30	40,92	0,57

Além disso, podemos observar através da Figura 2.12 que a relação entre os fragmentos $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}^+$ apresenta uma queda, tanto na borda do carbono (energias de 280,0 eV a 305,0 eV), como na borda do oxigênio (energias 531,4 eV, 535,6 eV e 550,0 eV). Essa diminuição da relação desses íons sugere uma maior fragmentação da molécula. A Figura 2.12 apresenta o gráfico dos valores de $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}^+$ descritos na Tabela 2.8.

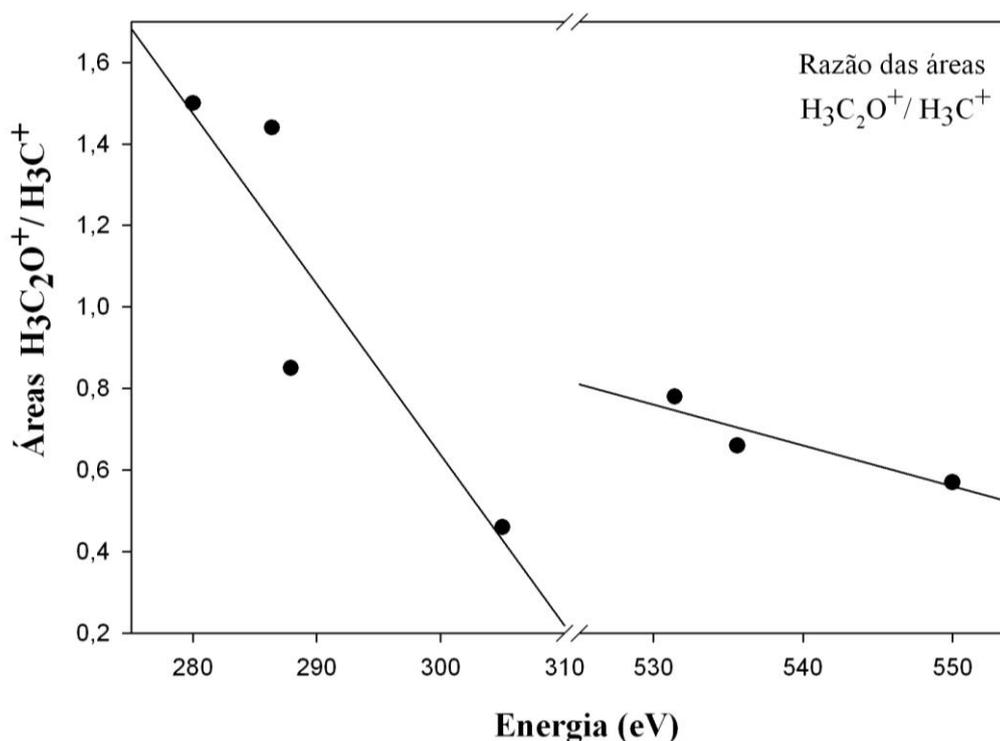


Figura 2.12: Gráfico da relação $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}^+$ pela energia do fóton para a acetona

A Tabela 2.9 apresenta a produção iônica dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ , H_3C^+ , $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO em energias selecionadas nas regiões do C 1s e O 1s. Essas áreas foram obtidas utilizando-se funções gaussianas.

Tabela 2.9: Valores das áreas dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ , H_3C^+ , $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO em energias selecionadas nas regiões do C 1s e O 1s

E (eV)	C^+	HC^+	H_2C^+	H_3C^+	$H_2C_2^+$	$H_3C_2^+$
280,0	17,39	21,51	44,33	63,49	27,07	25,76
286,4	16,03	19,95	40,84	55,5	35,57	32,70
287,9	15,39	22,29	41,20	50,72	43,25	27,05
305,0	12,35	19,12	37,54	51,19	23,45	17,08
531,4	151,34	232,24	503,36	605,88	24,03	49,42
535,6	29,64	32,86	68,68	59,90	30,87	19,66
550,0	26,71	29,22	62,73	71,30	27,91	19,54

A Figura 2.13 apresenta um gráfico da produção iônica dos fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ e H_3C^+ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO da acetona em 280,0 eV, 286,4 eV, 287,9 eV e 305,0 eV. Esses dados indicam como tendência a diminuição na produção de cada fragmento em questão na região do C 1s. Essas tendências podem ser observadas através das intensidades relativas dos picos de cada fragmento nos espectros de PEPICO (veja Figura 2.11) e nos dados apresentados na Tabela 2.9. Os dados apresentados na Figura 2.13 e na Tabela 2.9 indicam também que o fragmento iônico de maior produção é o H_3C^+ , seguindo a ordem decrescente de produção $H_3C^+ > H_2C^+ > HC^+ > C^+$. Esse padrão também pode ser observado na Figura 2.10.

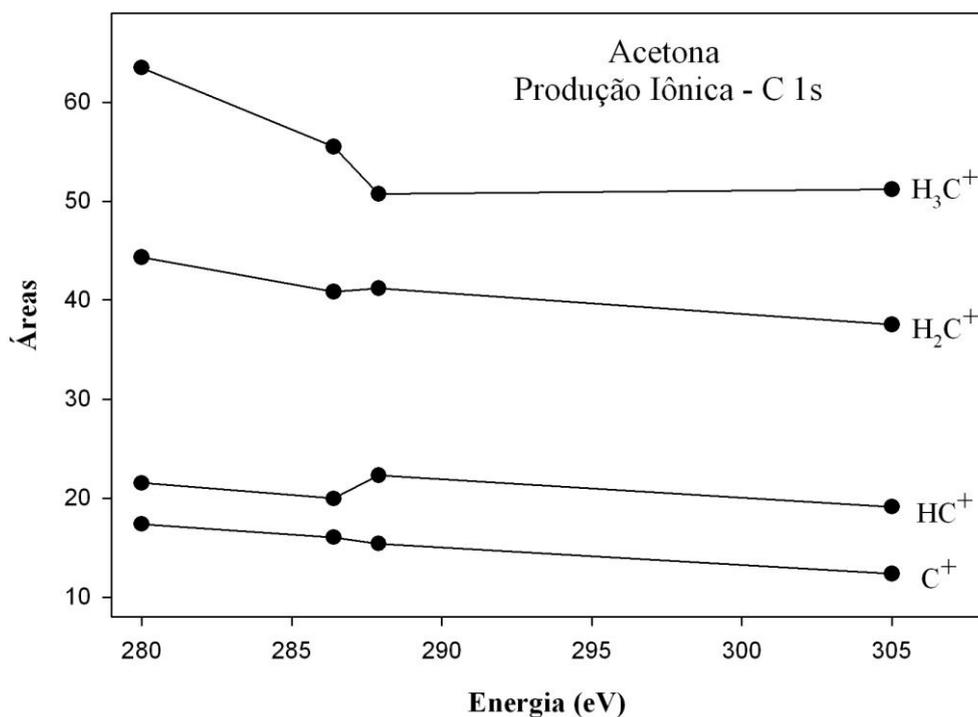


Figura 2.13: Produção iônica dos fragmentos C⁺, HC⁺, H₂C⁺ e H₃C⁺ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do C 1s

A Figura 2.14 apresenta um gráfico da produção iônica dos fragmentos C⁺, HC⁺, H₂C⁺ e H₃C⁺ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO da acetona em 531,4 eV, 535,6 eV e 550,0 eV. Esses dados indicam como tendência a diminuição acentuada na produção dos fragmentos em questão entre 531,4 eV e 535,6 eV. Contudo, em 535,6 e 550,0 eV as produções iônicas tornam-se constantes. Na Figura 2.14 também observa-se que as produções iônicas dos fragmentos H₂C⁺ e H₃C⁺ se mantêm próximas nas energias de 535,6 e 550,0 eV. O mesmo comportamento é observado para os fragmentos C⁺ e HC⁺. Essas observações podem ser corroboradas através das intensidades relativas dos picos de cada fragmento nos espectros de PEPICO (veja Figura 2.10) e nos dados apresentados na Tabela 2.9.

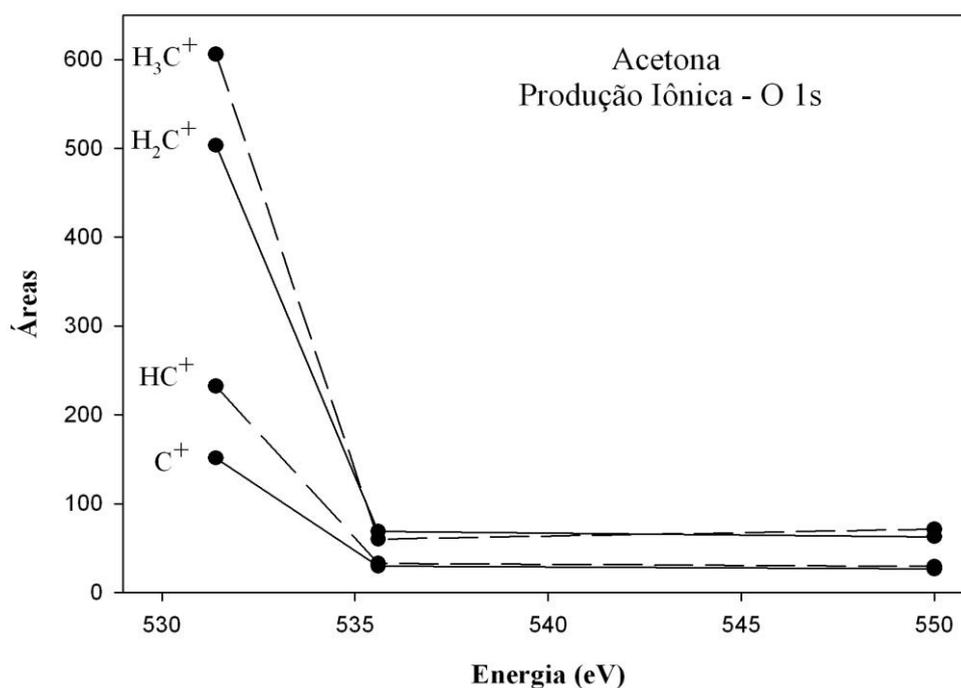


Figura 2.14: Produção iônica dos fragmentos C⁺, HC⁺, H₂C⁺ e H₃C⁺ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do O 1s

As Figuras 2.15 e 2.16 apresentam os gráfico da produção iônica dos fragmentos H₂C₂⁺ e H₃C₂⁺ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO da acetona em 280,0 eV, 286,4 eV, 287,9 eV, 305,0 eV e 531,4 eV, 535,6 eV, 550,0 eV, respectivamente. Na Figura 2.15 observa-se que as produções dos fragmentos H₂C₂⁺ e H₃C₂⁺ estão próximas nas energias de 280,0 eV e 286,4 eV, tendendo para uma redução nas produção do fragmento H₃C₂⁺ em relação ao H₂C₂⁺ em 287,9 eV. Em 305,0 eV as produções desses dois fragmentos voltam a estar próximas novamente. Contudo, a Figura 2.16 indica que a produção do fragmento H₃C₂⁺ é maior do que o H₂C₂⁺ em 531,4 eV, voltando esse último fragmento a apresentar uma maior produção iônica em 535,6 eV e 550,0 eV. Essas observações podem ser corroboradas através das intensidades relativas dos picos de cada fragmento nos espectros de PEPICO (veja Figura 2.10) e nos dados apresentados na Tabela 2.9.

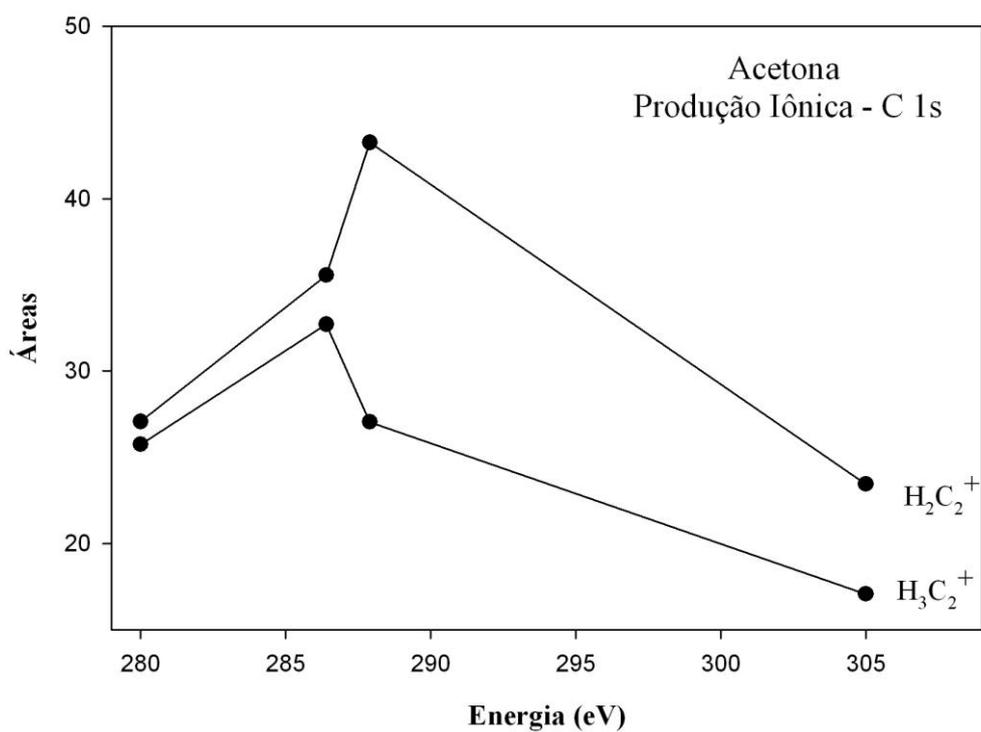


Figura 2.15: Produção iônica dos fragmentos H_2C_2^+ e H_3C_2^+ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do C 1s

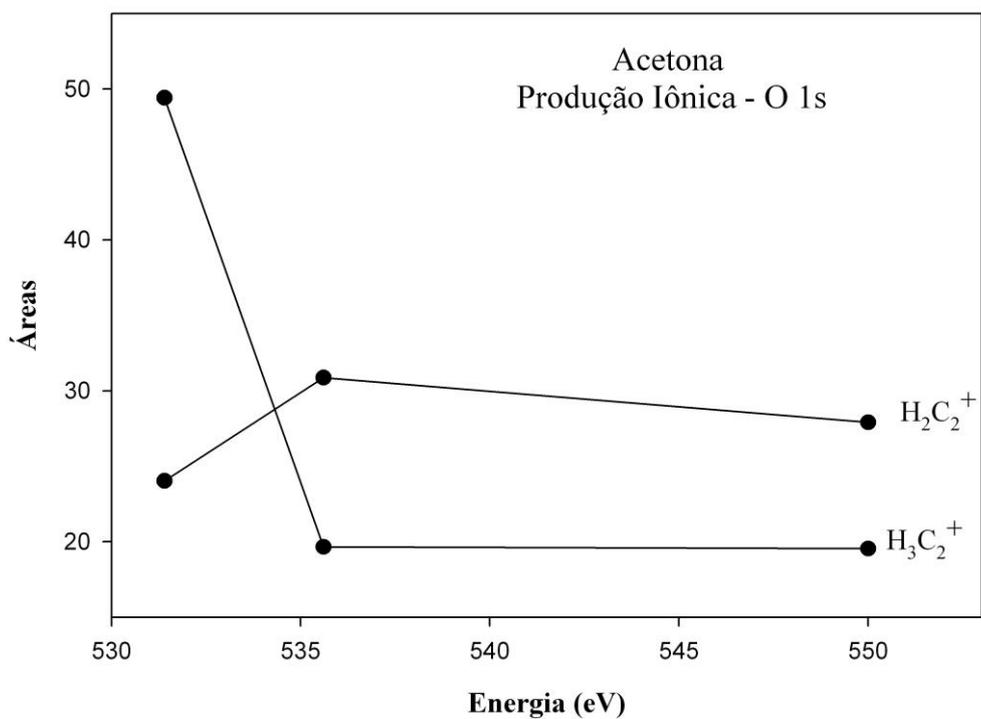


Figura 2.16: Produção iônica dos fragmentos H_2C_2^+ e H_3C_2^+ obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO na região do O 1s

A apresentação e discussão de possíveis mecanismos de fragmentação, bem como os processos de fragmentação seletiva para a molécula de acetona não puderam ser apresentados nesse trabalho devido a baixa estatística apresentada pelos dados de PEPICO e PIY (Veja Anexo B). Dessa forma, faz-se necessária a aquisição desses dados para uma melhor discussão da dinâmica de fragmentação.

2.2.2 DMSO

A molécula de dimetilsulfóxido (DMSO) foi analisada, neste trabalho, nas bordas do C 1s, O 1s, S 2s, S 2p e valência. Foram adquiridos espectros de PEPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Coincidence) e PEPIPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Photon-Ion-Coincidence). Os resultados observados serão apresentados e discutidos a seguir.

a. Espectros de PEPICO nas regiões do C 1s e O 1s

A Figura 2.17 apresenta os espectros de massas do DMSO nas energias 280,0 eV, 287,0 eV, 288,0 eV, 300,0 eV, 531,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV. Pode-se observar que os íons formados são os mesmos, independentemente das bordas analisadas e que o H^+ é o pico de maior intensidade em todos os espectros. Nota-se a presença do íon H_2^+ com m/z igual a 2, derivado de rearranjo. Outros picos também podem ser observados, distribuídos entre os grupos $H_X C^+$, $H_X S^+$, $H_X CS^+$, SO^+ e H_3CSO^+ .

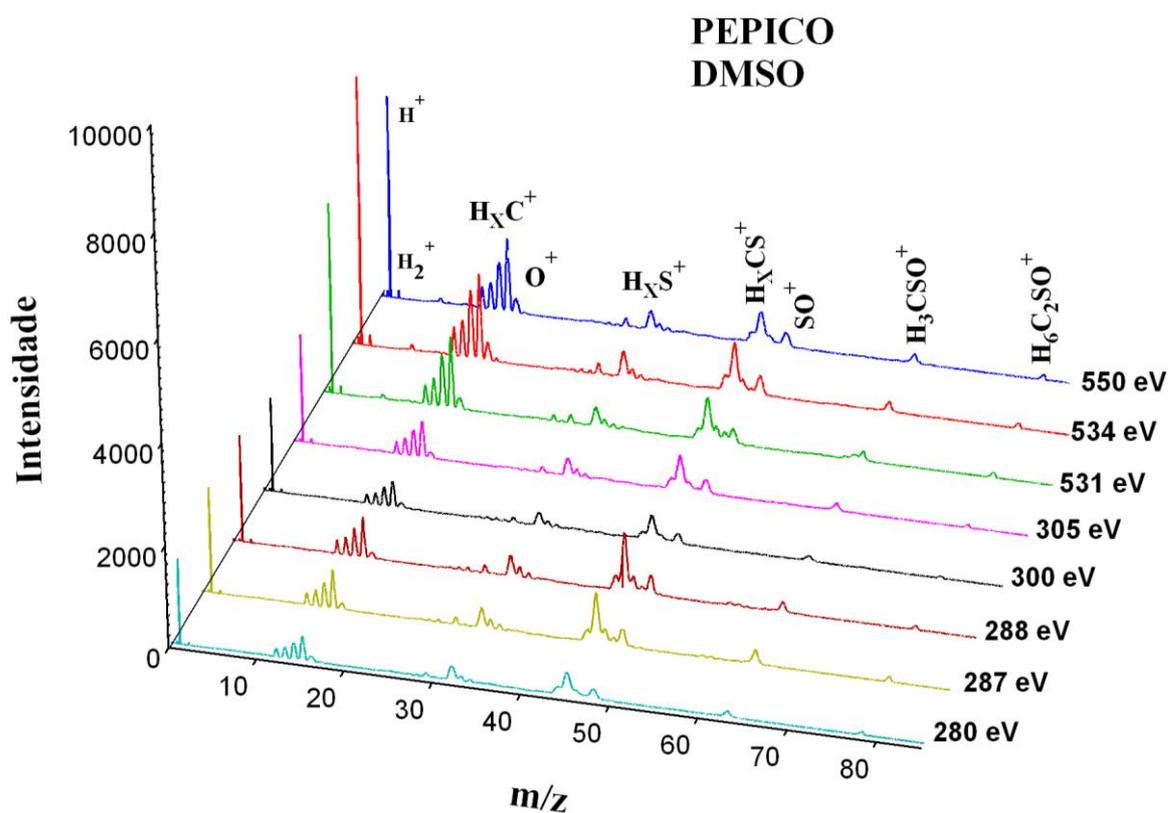


Figura 2.17: Espectros de massas do DMSO nas energias de 280,0 eV, 287,0 eV, 288,0 eV, 300,0 eV, 305,0 eV, 531,0 eV, 534,0 eV e 550,0 eV

A Figura 2.18 apresenta um esquema com os fragmentos que podem ser observados no processo de fotofragmentação da molécula do DMSO, desconsiderando-se possíveis rearranjos. Este esquema é proposto a partir das conectividades entre os átomos e grupos de átomos da molécula do DMSO e não sugere canais específicos de fragmentação para essa molécula.

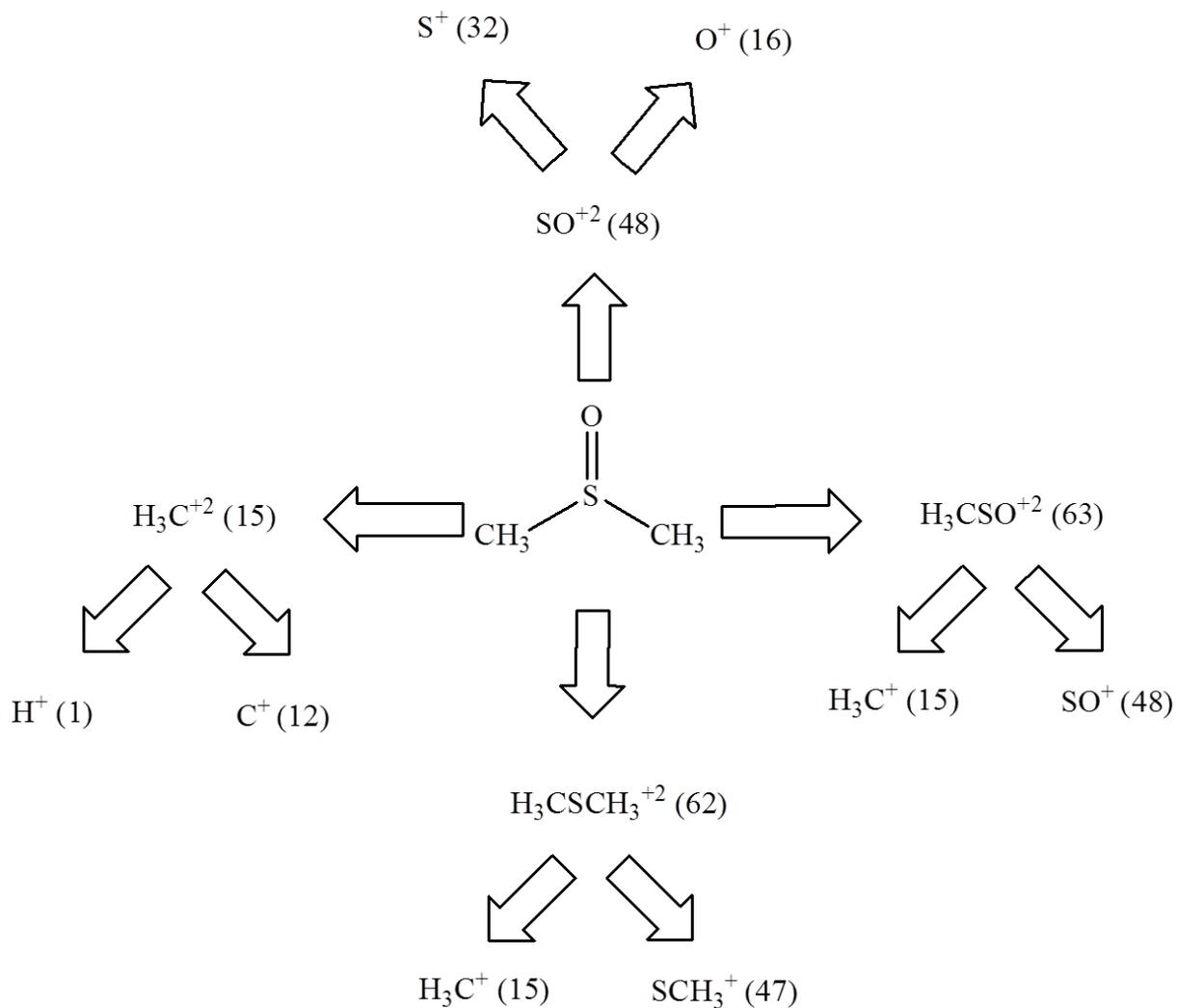


Figura 2.18: Esquema de possível fragmentação para a molécula do DMSO

Todos os sinais observados no espectro de PEPICO da molécula do DMSO e as respectivas sugestões de atribuição para cada fragmento são apresentados na Tabela 2.10. Além disso, nessa tabela também são apresentados todos os fragmentos propostos para o DMSO no esquema da Figura 2.18.

Tabela 2.10: Relação massa/carga e os possíveis fragmentos para o DMSO

m/z	Possíveis fragmentos
1	H ⁺
2	H ₂ ⁺
12	C ⁺
13	HC ⁺
14	H ₂ C ⁺
15	H ₃ C ⁺
16	O ⁺ / S ⁺⁺
27	H ₃ C ₂ ⁺
28	CO ⁺
29	HCO ⁺ / H ₅ C ₂ ⁺
32	S ⁺
33	HS ⁺
34	H ₂ S ⁺
45	HCS ⁺
48	SO ⁺
63	H ₃ CSO ⁺
78	H ₆ C ₂ SO ⁺

A Figura 2.19 apresenta espectros de massa de 280,0 eV, 287,4 eV, 288,2 eV, 300,0 eV, 305,0 eV, 531,1 eV, 534,4 eV e 550,0 eV. Nesta apresentação é possível comparar as intensidades relativas entre os diferentes íons produzidos em cada energia. Essas energias foram selecionadas a partir das estruturas observadas nos espectros de fotoabsorção nas regiões do C 1s e O1s (veja Figuras 2.4 e 2.5). Nesta figura é possível comparar as intensidades relativas entre os diferentes íons produzidos em cada energia.

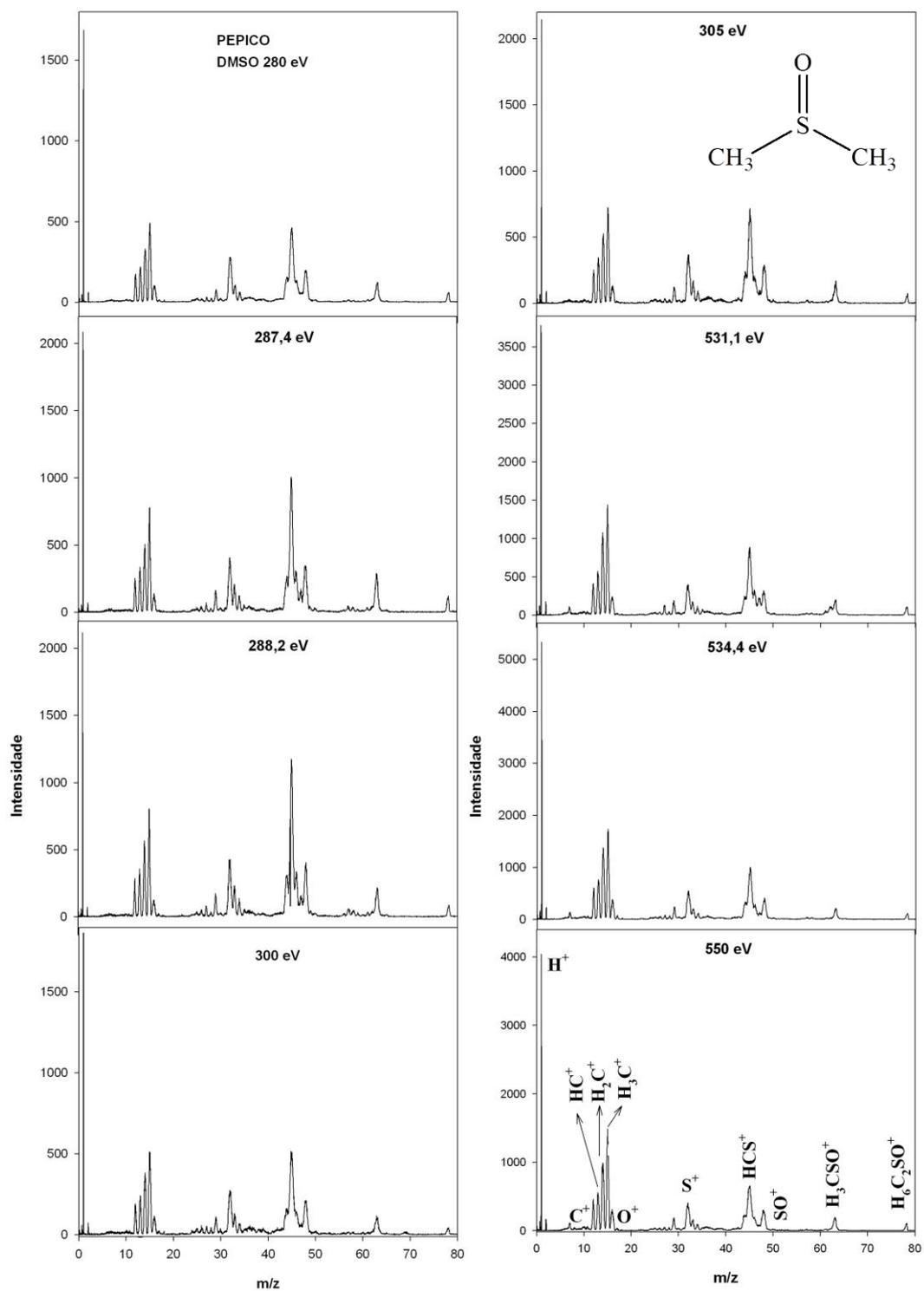


Figura 2.19: Espectros de massas do DMSO nas energias de 280eV, 287,4eV, 288,2eV, 300eV, 305eV, 531,1eV, 534,4eV e 550eV e suas respectivas atribuições

Podemos observar que o íon molecular ($\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$, m/z 78) está presente em todas as energias analisadas, sendo praticamente constante nas energias de 280,0 eV, 287,4 eV, 288,2 eV, 300,0 eV e 305,0 eV. No entanto as áreas desses íons diminuem nas energias de 531,1 eV, 534,4 eV e 550,0 eV, conforme apresentado na Tabela 2.11 .

Na Tabela 2.11 são apresentados os valores das áreas do fragmento $\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$ e a sua normalização, utilizando o tempo de aquisição e a corrente do anel para cada energia. As áreas de cada fragmento foram obtidas através dos espectros de PEPICO, utilizando-se uma função gaussiana.

Tabela 2.11: Valores das áreas do fragmento $\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$ e da normalização desse fragmento pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel

E (eV)	$\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$	Normalização
280,0	64,76	0,012
287,4	58,34	0,011
288,2	45,94	0,009
300,0	24,78	0,006
305,0	30,94	0,014
531,1	60,82	0,08
534,4	57,50	0,08
550,0	53,55	0,05

Essas observações para o íon molecular são corroboradas através do gráfico da área normalizada pela energia do fóton na Figura 2.20. Além disso, observa-se também que embora a intensidade do íon molecular seja praticamente constante nas energias de 280 eV, 287,4 eV, 288,2 eV, 300 eV e 305 eV, ela é menor que na borda do O 1s.

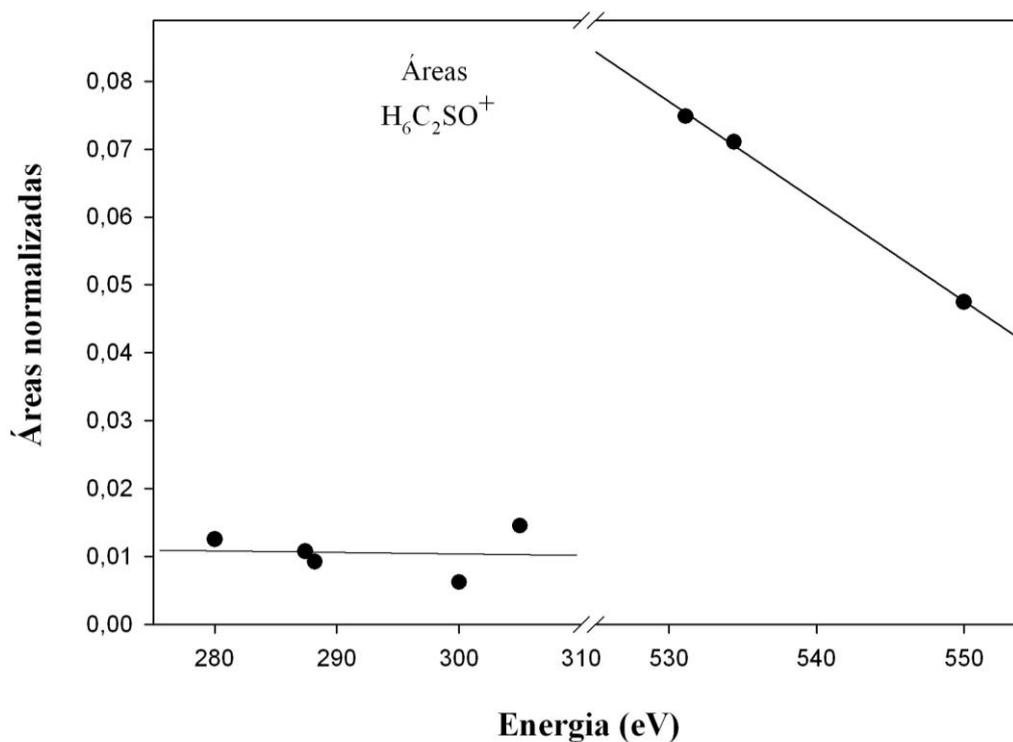


Figura 2.20: Gráfico da área normalizada do fragmento $H_6C_2SO^+$ pela energia do fóton

A Tabela 2.12 apresenta os valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e as razões das áreas HCS^+/H_3C^+ e H_3CSO^+/H_3C^+ em função da energia do fóton para o DMSO. Esses valores foram obtidos através da análise dos espectros de PEPICO em diferentes energias.

Tabela 2.12: Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e da relação $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ e $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em função da energia do fóton para o DMSO

E (eV)	H_3C^+	HCS^+	$\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$	H_3CSO^+	$\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$
280,0	393,67	810,49	2,06	154,92	0,39
287,4	307,20	811,69	2,64	212,95	0,69
288,2	287,80	806,00	2,80	152,29	0,53
300,0	228,84	488,11	2,14	98,57	0,43
305,0	329,17	668,10	2,03	115,88	0,35
531,1	605,91	835,97	1,38	142,49	0,23
534,4	744,79	904,91	1,21	150,08	0,20
550,0	638,77	710,64	1,11	143,31	0,22

A partir da Figura 2.19 observa-se a presença dos íons HCS^+ e H_3C^+ em todas as energias analisadas, sendo que a razão entre as suas áreas ($\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$) é maior do que 2 na região do C 1s. No entanto, na região do O 1s esses valores se reduzem a metade, conforme apresentado na tabela 2.12. Apesar da redução na produção de ambos os fragmentos, a formação do íon HCS^+ é maior que a do íon H_3C^+ nas duas bordas analisadas.

A Figura 2.21 apresenta um gráfico da razão entre as áreas $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em diferentes energias, nas regiões do C 1s e O 1s, obtidos a partir dos espectros de PEPICO. As áreas foram determinadas utilizando funções gaussianas.

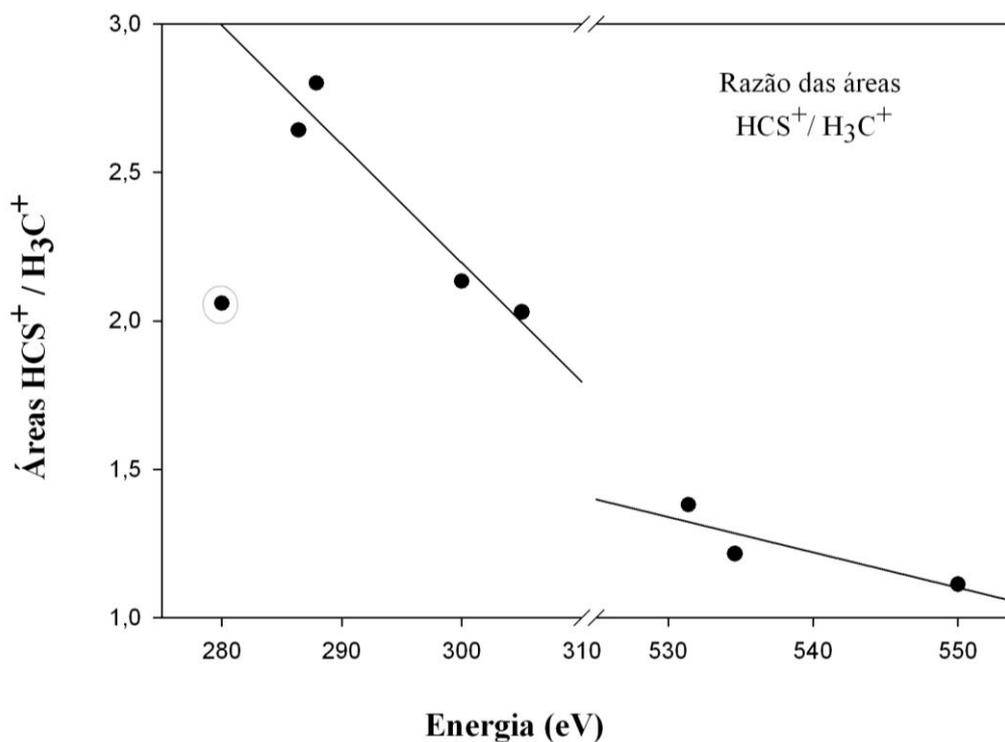
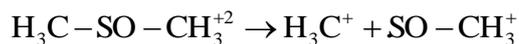


Figura 2.21: Gráfico da relação $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ pela energia do fóton para o DMSO. O ponto em destaque não foi incluído na regressão linear

A partir da Figura 2.21 pode-se observar que a relação entre os fragmentos $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ apresenta uma queda tanto na borda do carbono (energias de 280,0 eV a 305,0 eV), quanto na borda do oxigênio (energias 531,1 eV, 534,4 eV e 550,0 eV). Essa redução é mais acentuada na borda do carbono, sugerindo uma menor produção do íon HCS^+ nesta região, para a molécula do DMSO. Nessa figura o primeiro ponto, referente à energia de 280,0 eV, foi retirado da regressão linear por estar muito fora da curva. Este resultado sugere que a razão entre os fragmentos $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ é compatível com os valores observados a 305,0 eV.

Na Figura 2.19, observa-se a presença dos íons H_3CSO^+ e H_3C^+ em todas as energias analisadas, sendo que a razão entre as suas áreas ($\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$) é menor do que 1, indicando que a produção do íon H_3C^+ é maior do que o íon H_3CSO^+ , conforme apresentado na Tabela 2.12. A presença desses dois fragmentos iônicos em todas as energias analisadas pode indicar que um caminho possível de dissociação para a molécula do DMSO seja a quebra de uma das ligações C-S, conforme apresentado na reação 2. Esta fragmentação segue a conectividade da molécula, conforme indicado na Figura 2.18.



reação 2

A Figura 2.22 apresenta um gráfico da razão entre as áreas $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em diferentes energias, nas regiões do C 1s e O 1s, obtidos a partir dos espectros de PEPICO. As áreas foram determinadas utilizando funções gaussianas.

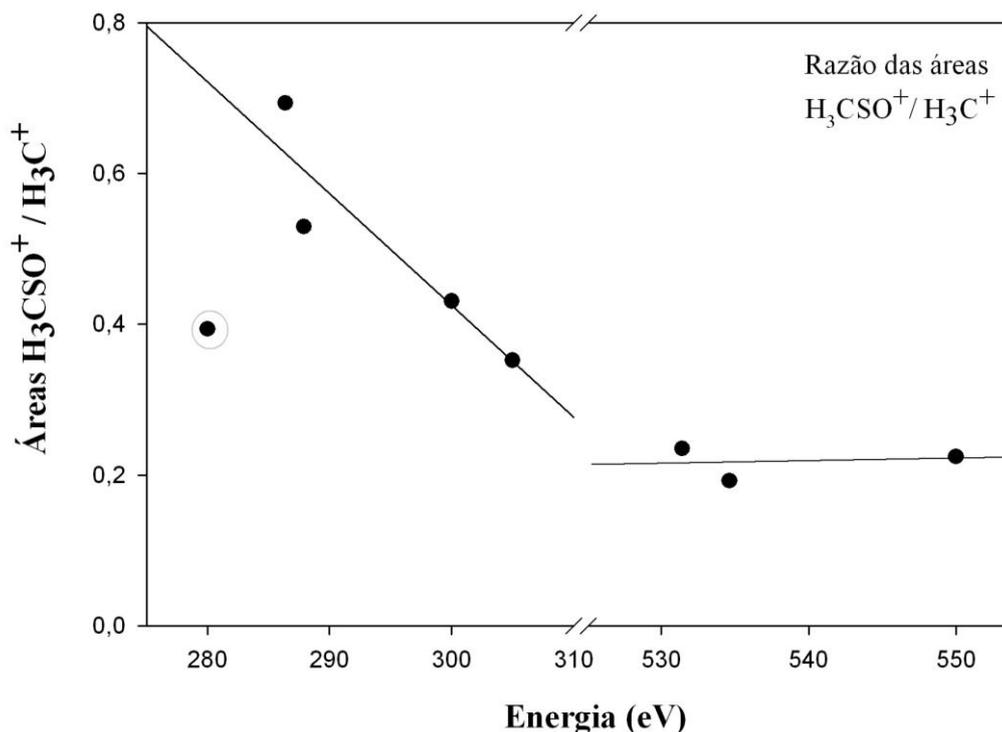


Figura 2.22: Gráfico da relação $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ pela energia do fóton para o DMSO. O ponto em destaque não foi incluído na regressão linear

A partir da Figura 2.22 pode-se observar que a relação entre os fragmentos $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ apresenta uma queda na borda do carbono (energias de 280,0 eV a 305,0 eV), enquanto na borda do oxigênio (energias 531,1 eV, 534,4 eV e 550,0 eV) os valores permanecem constantes. Nessa figura o primeiro ponto, referente à energia de 280,0 eV, foi retirado da regressão linear por estar muito fora da curva. Este resultado sugere que a razão entre os fragmentos $\text{H}_3\text{C}_2\text{SO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ é compatível com os valores observados a 305,0 eV.

b. Espectros de PEPIPICO

O PEPIPICO para o DMSO na região do C 1s não apresentou boa estatística, logo não irá fazer parte desse trabalho. Embora os espectros de coincidência dupla apresentem uma baixa contagem, podemos identificar alguns caminhos de dissociação a partir da ionização dupla da molécula do DMSO.

A Figura 2.23 apresenta o espectro de coincidência entre um elétron e dois íons adquirido na energia de 534,4 eV. Nessa figura observam-se falsas coincidências, em especial (H^+ , H^+), (C^+ , C^+) e (O^+ , O^+) sugerindo problemas durante a aquisição do espectro. As contagens falsas ocorrem sempre que um íon chega ao detector sem correlação com o elétron que deu início a contagem do tempo. Elas acontecem porque a eficiência de detecção de elétron não é unitária, e para alguns eventos pode ocorrer de nenhum elétron ser detectado.

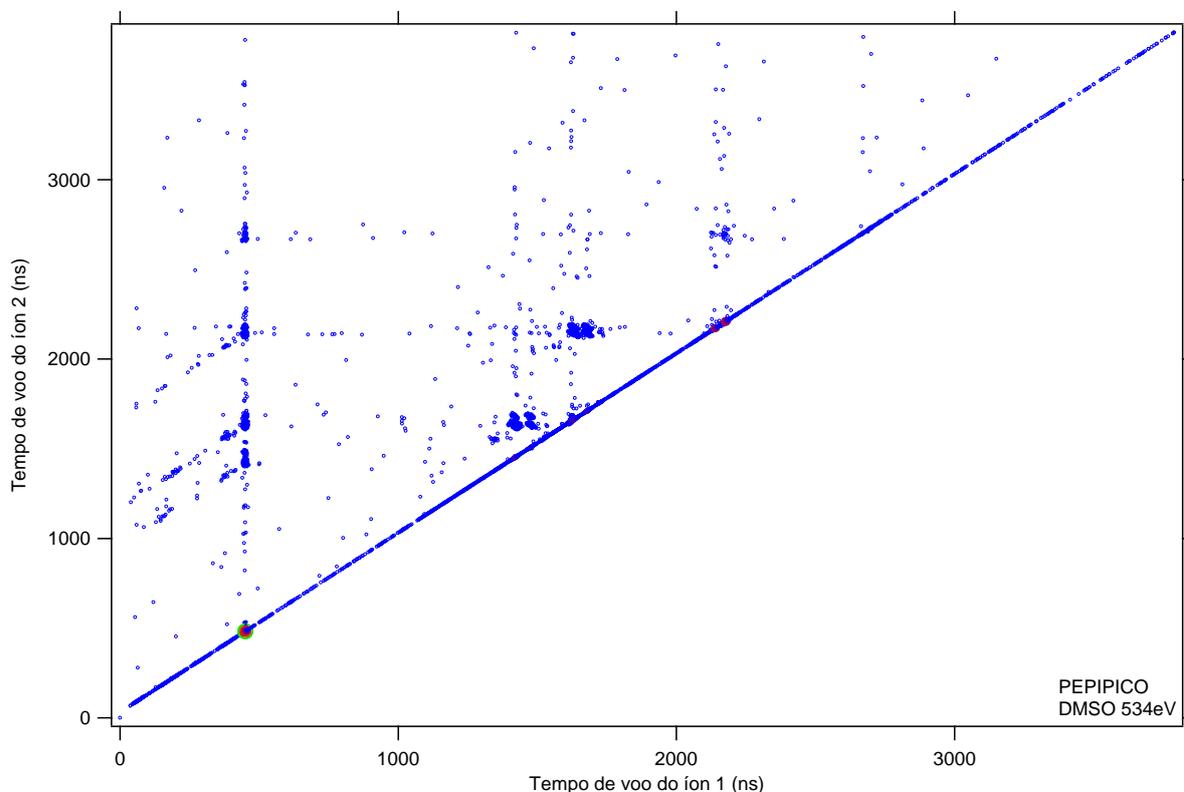


Figura 2.23: Espectro de PEPIPICO da molécula do DMSO, na energia de 534,4 eV

A Figura 2.24 apresenta os sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1st e 2nd stop), precursores do espectro de PEPIICO apresentados na Figura 2.23. Observa-se na Figura 2.25 sinais intensos de H⁺ e do grupo H_xC⁺ nos sinais de segunda parada, confirmando a presença das falsas coincidências. Contudo, também são observados os sinais dos grupos H_xS⁺ e H_xCS⁺, que geraram coincidências verdadeiras.

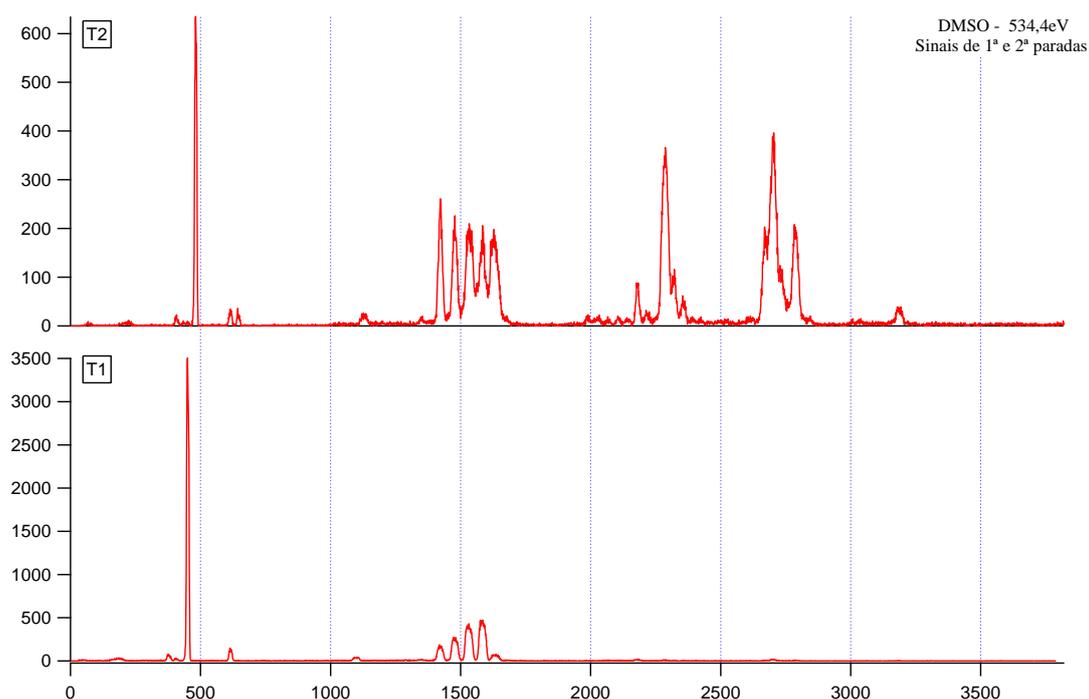


Figura 2.24: Sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1st e 2nd stop) para molécula do DMSO na energia de 534,4 eV

A Figura 2.25 apresenta a projeção das coincidências iônicas consideradas verdadeiras no espectro de PEPIICO obtido a 534,4 eV. Nessa figura são apresentadas as coincidências entre o fragmento H⁺ e os fragmentos C⁺, HC⁺, H₂C⁺, H₃C⁺, O⁺, S⁺, CS⁺/HCS⁺.

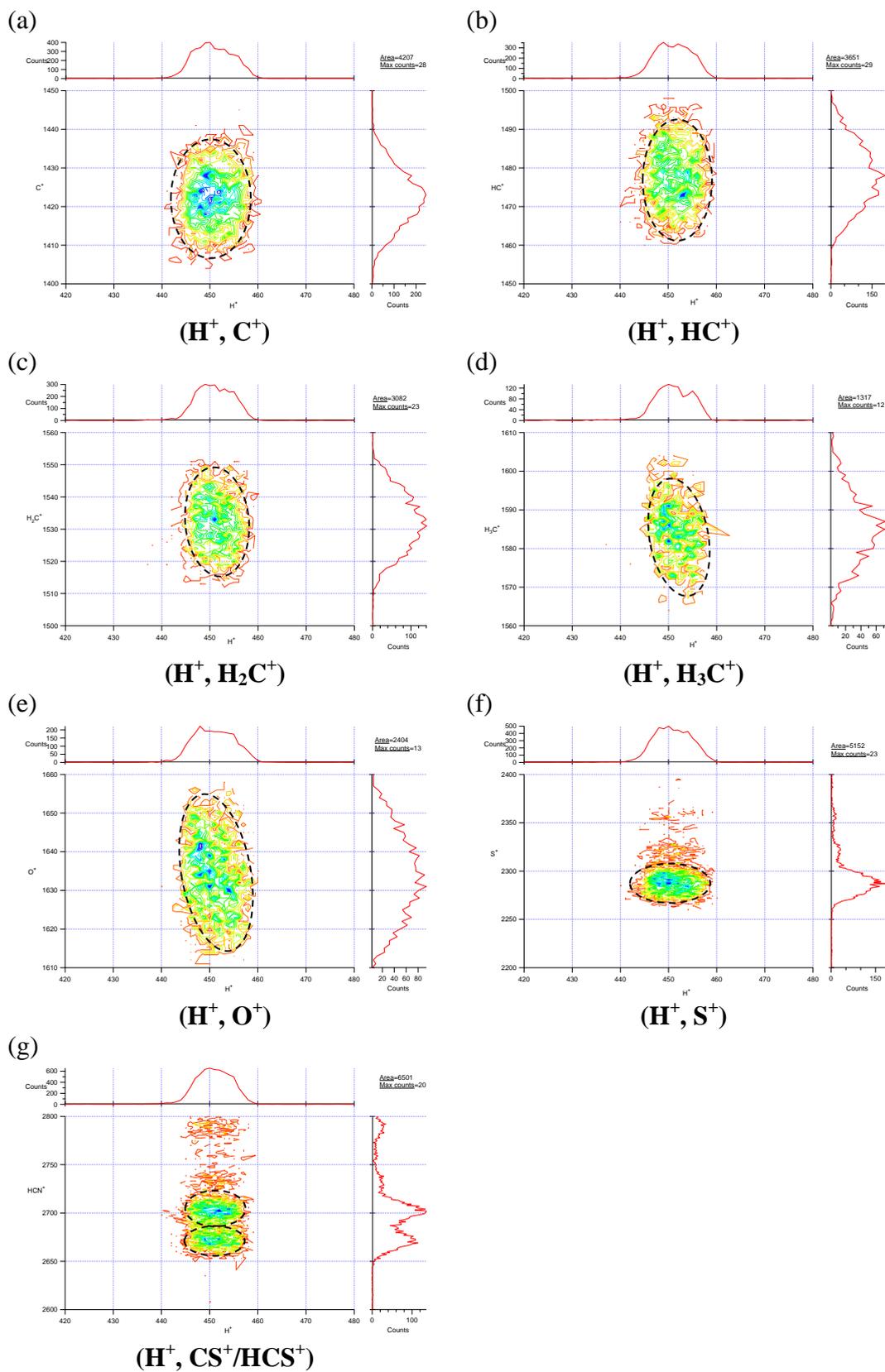
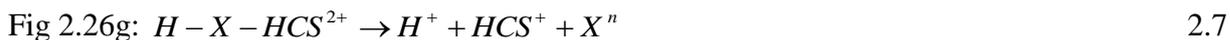
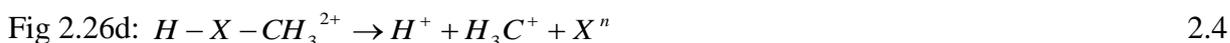
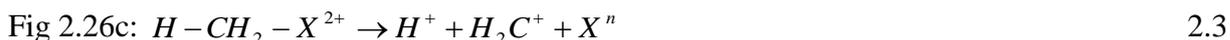
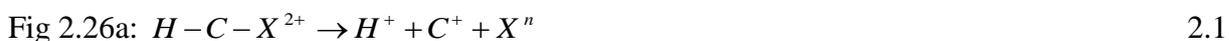


Figura 2.25: Projeção das coincidências iônicas consideradas verdadeiras no espectro de PEPIPICO obtido na energia de 534,4 eV do DMSO

Através da conectividade da molécula (Figura 2.18) e dos pares iônicos produzidos no espectro de PEPIICO em 534,4 eV (Figura 2.23) é possível sugerir uma estrutura básica para as espécies iônicas precursoras dos fragmentos observados em coincidências. Tais espécies devem apresentar uma carga mínima 2+ e no processo de fragmentação podem gerar, além dos fragmentos em coincidência observados, outros fragmentos neutros que não são detectados. O conjunto de reações apresentadas a seguir (2.1 a 2.7) ilustra as estruturas básicas para as diferentes projeções (manchas) observadas na Figura 2.25. Cada reação apresenta uma espécie de carga 2+ ligada a um grupamento X que representa um possível fragmento gerado no processo de formação dos pares iônicos detectados. O índice “n” indica que o grupamento X pode ser neutro ou carregado. Neste último caso, indicaria um processo de formação de 3 corpos que seriam detectados através de um espectro de PE3PICO (Photoelectron-Photoion-Photoion-Photoion Coincidence). Outra possibilidade, que não pode ser descartada, seria a não existência do grupamento X em alguns dos pares iônicos observados, tais como nas equações 2.1, 2.2 e 2.3, que poderiam ser gerados a partir das espécies HC^{2+} , H_2C^{2+} , H_3C^{2+} .



Conforme apresentado na Introdução (item 5.2.2), os pares iônicos detectados em coincidência nos espectros de PEPIICO, podem ser gerados a partir de processos com dois, três ou quatro corpos, resumidos na Tabela 1.4. Tendo em vista que todas as manchas

(projeções) observadas na Figura 2.25 apresentam a forma ovóide, sugere-se que os pares iônicos em análise podem ter sido produzidos através de um processo de dissociação do tipo dissociação combinada (DS) de três corpos ou quatro corpos. Dessa forma, os mecanismos de fragmentação devem seguir as equações 1.29 e 1.48, reproduzidas abaixo como 2.8 e 2.9, respectivamente.



Seguindo este modelo de análise da dinâmica de dissociação de fragmentos iônicos de carga dupla, propõem-se os mecanismos a seguir para as coincidências iônicas observadas na Figura 2.25.

Coincidência (H^+ , C^+)

Tendo como base a formação do íon HCS^+ , observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de três corpos, a partir do fragmento HCS^{2+} , conforme observado na equação 2.10.



Coincidência (H^+ , HC^+)

Tendo como base a formação do íon H_3CSO^+ , observado no espectro PEPICO (Figura

2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de três corpos, a partir do fragmento H_3CSO^{2+} , conforme observado na equação 2.11.



Coincidência (H^+ , H_2C^+)

Tendo como base a formação do íon H_3CSO^+ , observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de quatro corpos, a partir do fragmento H_3CSO^{2+} , conforme observado na equação 2.12.



Coincidência (H^+ , H_3C^+)

Tendo como base a formação do íon molecular ($H_6C_2SO^{2+}$), observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de quatro corpos, a partir do íon molecular, conforme observado na equação 2.13.



Coincidência (H⁺, O⁺)

Tendo como base a formação do íon H₃CSO⁺, observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de quatro corpos, a partir do fragmento H₃CSO²⁺, conforme observado na equação 2.14.



Coincidência (H⁺, S⁺)

Tendo como base a formação do íon HCS⁺, observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que esse par iônico pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de três corpos, a partir do fragmento HCS²⁺, conforme observado na equação 2.15.



Coincidência (H⁺, CS⁺ /HCS⁺)

Tendo como base a formação do íon H₃CSO⁺, observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO, sugere-se que o par iônico (H⁺, HCS⁺) pode ter sido produzido através de um processo de dissociação do tipo DS de quatro corpos, a partir do fragmento H₃CSO²⁺, conforme observado na equação 2.16.



Contudo, observando-se a conectividade da molécula de DMSO (Figura 2.18) e o conjunto de fragmentos produzidos a 534,4 eV (Figura 2.17) não é possível deduzir um mecanismo de fragmentação para a produção do par iônico (H^+ , CS^+), seguindo o modelo de dissociação combinada para três ou quatro corpos. Logo, apesar da forma ovóide observada para este par iônico, sugere-se um processo de dissociação do tipo separação de cargas, conforme apresentada na equação 2.17. Esse mecanismo tem como base a formação do íon HCS^+ , observado no espectro PEPICO (Figura 2.17) do DMSO.



c. Fragmentação nas regiões do S 2s, S 2p e valência

A Figura 2.26 apresenta espectros de massa do DMSO nas energias 15,0 eV, 167,2 eV, 168,4 eV, 169,6 eV e 232,0 eV. Podemos verificar que na região da valência, ou seja, em 15,0 eV, o íon H^+ não é observado. Nesse gráfico, as intensidades na energia de 15,0 eV foram multiplicadas por 5, as intensidades nas energias de 167,2 eV e 169,6 eV foram multiplicadas por 3 e as intensidades na energia de 168,4 foram multiplicadas por 2. Alguns picos estão presentes e distribuídos nos grupos H_xC^+ , H_xS^+ , H_xCS^+ e SO^+ . Verifica-se também que, com exceção da valência, os mesmos picos estão presentes em todas as outras energias. Observa-se que íon molecular, m/z igual a 78 ($H_6C_2SO^+$) e o íon m/z igual a 63 (H_3CSO^+) estão presentes em todas as energias avaliadas e são os mais intensos na energia de 15,0 eV do que nas outras energias, devido ao fato de se estar na valência dessa molécula e por isso ocorrer fragmentação menos intensa.

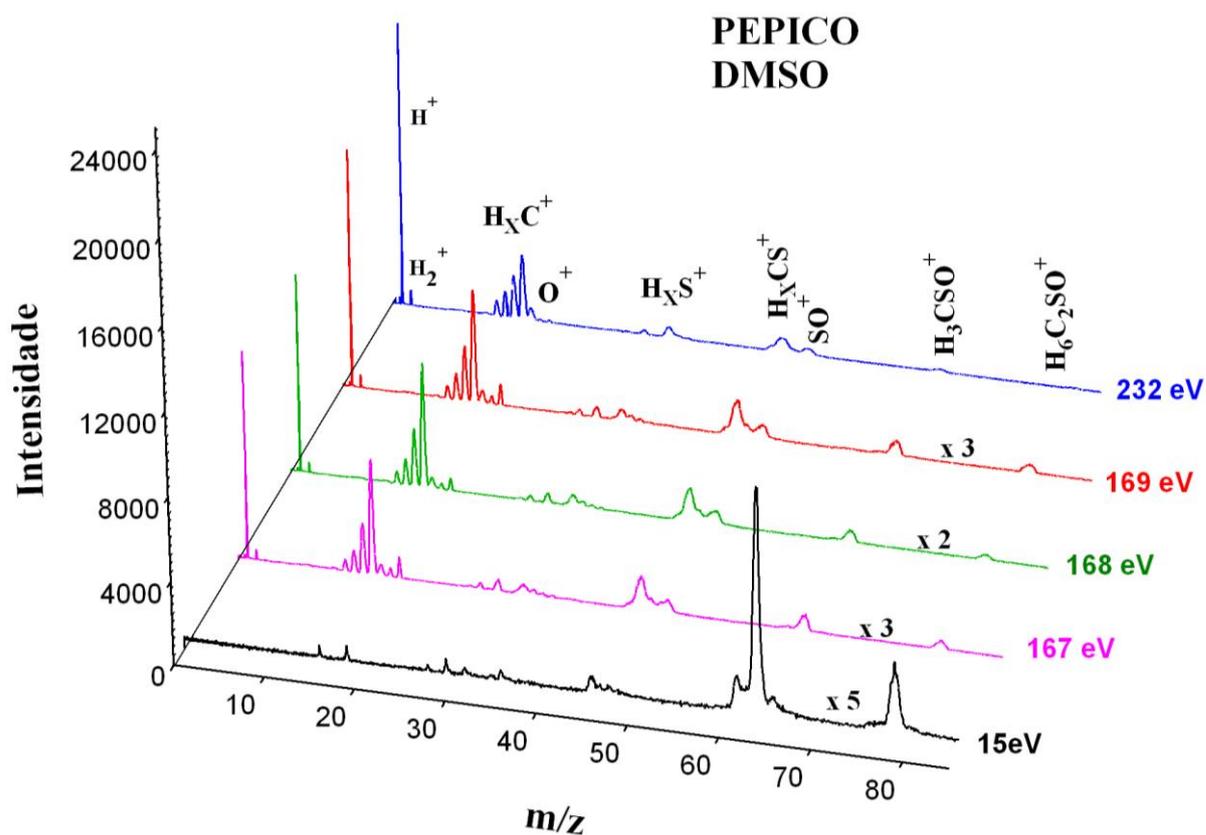


Figura 2.26: Espectros de massas do DMSO nas energias de 15,0 eV, 167,0 eV, 168,0 eV, 169,0 eV e 232,0 eV e suas respectivas atribuições

A Figura 2.27 apresenta os espectros de massas do DMSO nas energias 15,0 eV, 167,2 eV, 168,4 eV, 169,6 eV e 232,0 eV. Nesta apresentação é possível comparar as intensidades relativas entre os diferentes íons produzidos em cada energia. Essas energias foram selecionadas a partir das estruturas observadas nos espectros de fotoabsorção nas regiões do S 2s e S 2p (veja Figuras 2.6 e 2.7). Além disso, nas energias 167,2 eV, 168,4 eV e 169,6 eV, observamos a presença de um pico com m/z igual a 18, o que sugere a presença de água. Essa água pode ser derivada de alguma contaminação no sistema de injeção de amostra, o que não atrapalha o tratamento dos dados e nem as análises dos espectros.

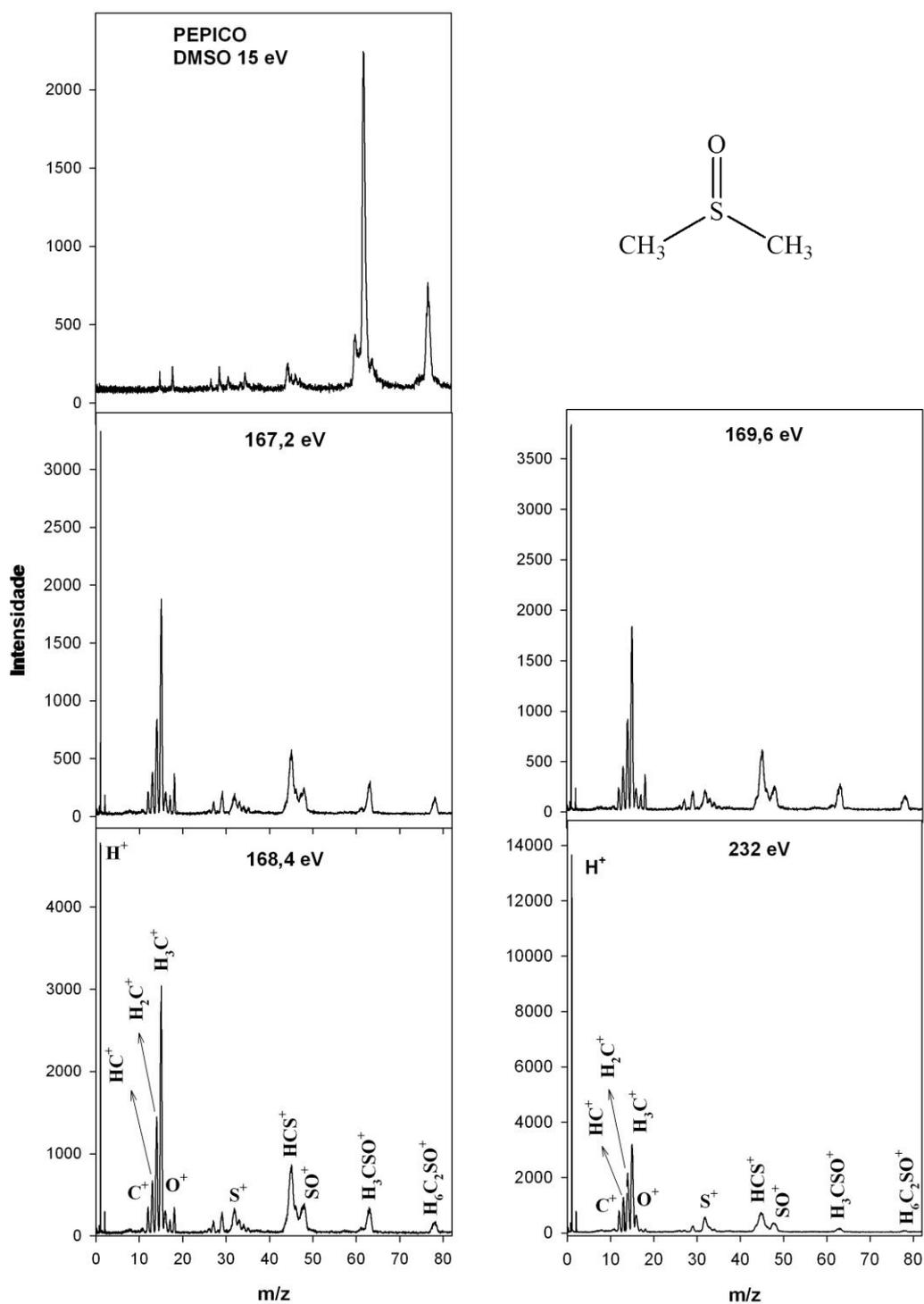


Figura 2.27: Espectros de massas do DMSO nas energias de 15 eV, 167,2 eV, 168,4 eV, 169,6 eV e 232 eV e suas respectivas atribuições

Na Tabela 2.13 são apresentados os valores das áreas do fragmento $H_6C_3O^+$ e a sua normalização utilizando o tempo de aquisição e a corrente do anel para cada energia. As áreas

de cada fragmento foram obtidas através dos espectros de PEPICO utilizando-se uma função gaussiana.

Tabela 2.13: Valores das áreas do fragmento $\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$ e da normalização desse fragmento pelo tempo de aquisição e pela corrente do anel

E (eV)	$\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$	Normalização
15	528,03	0,527
167,2	201,73	0,022
168,4	274,94	0,036
169,6	243,4	0,033
232	164,42	0,017

Na Tabela 2.13, observa-se que o íon molecular ($\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}^+$ m/z 78) apresenta maior produção iônica na valência (15,0 eV) e menor produção iônica na energia de 232,0 eV. Nas energias de 167,2 eV, 168,4 eV e 169,6 eV a sua produção diminui e fica praticamente constante. Essas observações podem ser corroboradas através das intensidades relativas dos picos de cada fragmento nos espectros de PEPICO (veja Figura 2.27).

A Tabela 2.14 apresenta os valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e as razões das áreas $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ e $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em função da energia do fóton para o DMSO. Esses valores foram obtidos através da análise dos espectros de PEPICO em diferentes energias.

Tabela 2.14: Valores das áreas dos fragmentos H_3C^+ , HCS^+ , H_3CSO^+ e da relação $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ e $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ em função da energia do fóton para o DMSO

E (eV)	H_3C^+	HCS^+	$\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$	H_3CSO^+	$\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$
15	438,77	1900,26	4,33	10016,10	22,83
167,2	847,24	902,37	1,07	335,51	0,40
168,4	272,41	887,64	3,26	440,62	1,62
169,6	849,48	966,49	1,14	361,59	0,43
232	1735,03	1425,41	0,82	295,79	0,17

A partir da Figura 2.27 observa-se a presença dos íons HCS^+ e H_3C^+ em todas as energias analisadas, sendo que a razão entre as suas áreas ($\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$) é maior do que 1 nas regiões de valência e do S 2p, ou seja, a área do íon HCS^+ é maior que a área do íon H_3C^+ como pode ser observado na Tabela 2.14. No entanto, na região do S 2s a razão entre as áreas $\text{HCS}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ é menor que 1, ou seja, a área do íons HCS^+ é menor que a área do íon H_3C^+ , conforme apresentado na tabela 2.14.

Na Figura 2.27, observa-se a presença dos íons H_3CSO^+ e H_3C^+ em todas as energias analisadas, sendo que a produção do íon H_3CSO^+ é muito maior que a produção do íon H_3C^+ na energia de 15,0 eV. Isto se deve ao fato dessa energia ser muito pequena, ou seja, estar na valência dessa molécula onde a molécula se fragmenta pouco. Nas energias de 167,2 eV, 169,6 eV e 232,0 eV a razão entre as áreas dos íons $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ é menor que 1, ou seja, ocorre maior produção do íon H_3C^+ , conforme apresentado na Tabela 2.14. Porém, na energia de 168,4 eV a razão entre as áreas dos íons $\text{H}_3\text{CSO}^+/\text{H}_3\text{C}^+$ é maior que 1, ou seja, a produção do íon H_3CSO^+ é maior que a produção do íon H_3C^+ . A presença desses dois fragmentos iônicos em todas as energias analisadas pode indicar que um caminho possível de dissociação para a molécula do DMSO seja a quebra de uma das ligações C-S conforme apresentado na reação 3. Esta fragmentação segue a conectividade da molécula conforme indicado na Figura 2.18.



d. Espectros de PEPIPICO

O PEPIPICO para o DMSO na região do S 2p não apresentou boa estatística, logo não fará parte desse trabalho. Embora os espectros de coincidência dupla apresentem uma baixa contagem, podemos identificar alguns caminhos de dissociação a partir da ionização dupla da molécula do DMSO.

Na Figura 2.28 apresentamos o espectro de coincidência obtido na região do S 2s, ou seja, na energia de 232,0 eV. A Figura 2.29 apresenta os sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1st e 2nd stop), precursores do espectro de PEPIPICO apresentados na Figura 2.28. Observa-se na Figura 2.29 sinais de H⁺ e do grupo H_xC⁺ na projeção da primeira parada (T1) e sinais dos grupos H_xC⁺, H_xS⁺ e H_xCS⁺ na projeção da segunda parada (T2).

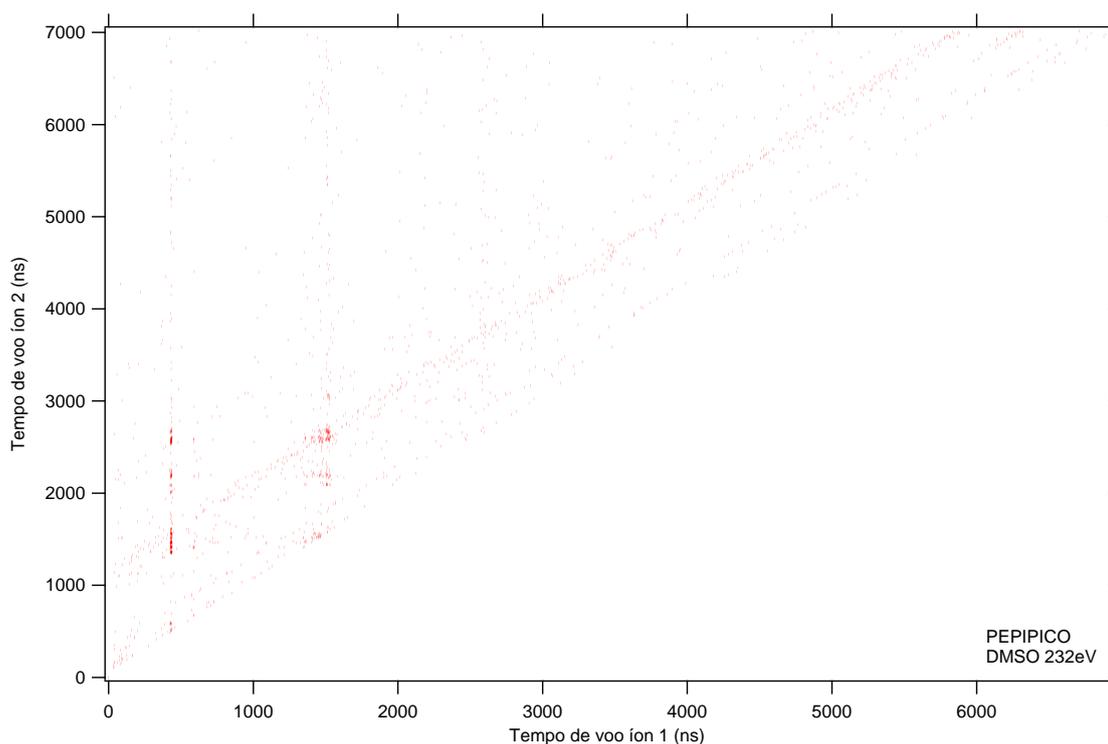


Figura 2.28: Espectro de PEPIPICO da molécula do DMSO, na energia de 232,0 eV

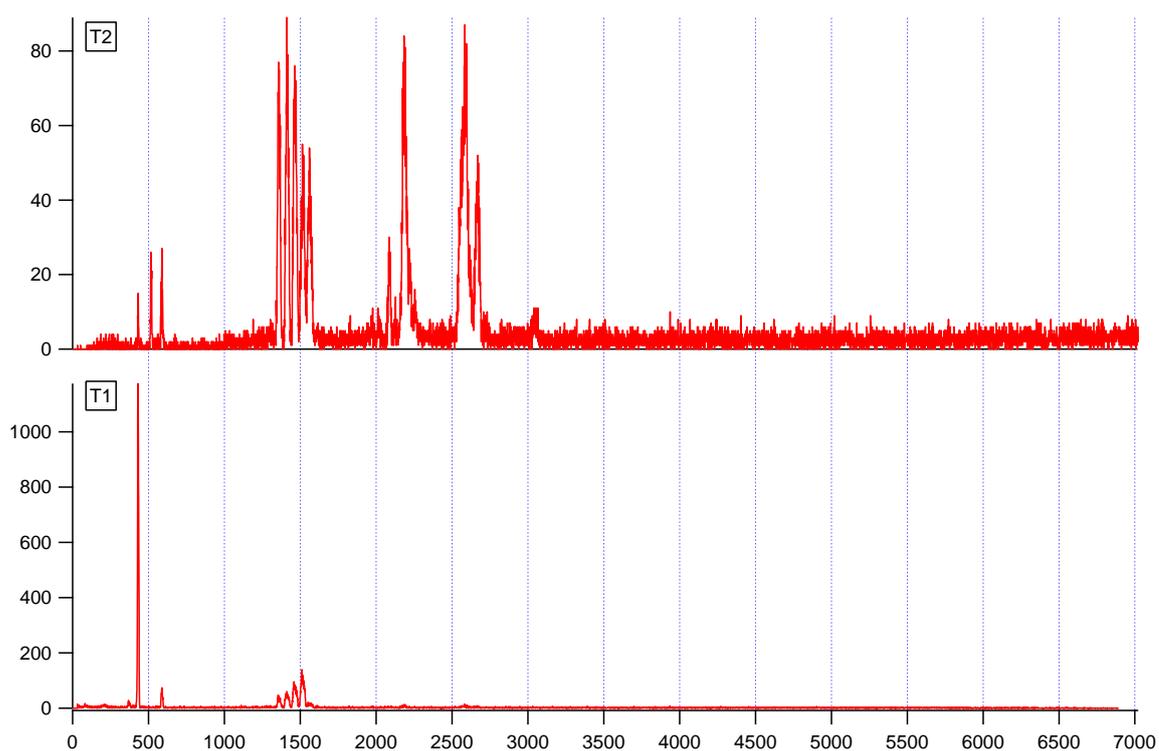


Figura 2.29: Sinais dos fragmentos iônicos detectados na primeira e segunda paradas (1st e 2nd stop) para molécula do DMSO na energia de 232,0 eV

A Figura 2.30 apresenta a projeção das coincidências iônicas geradas a partir do espectro de PEPICO obtido na energia de 232,0 eV. Nessa figura são apresentadas as coincidências entre o fragmento H^+ e os fragmentos C^+ , HC^+ , H_2C^+ , S^+ e HCS^+ .

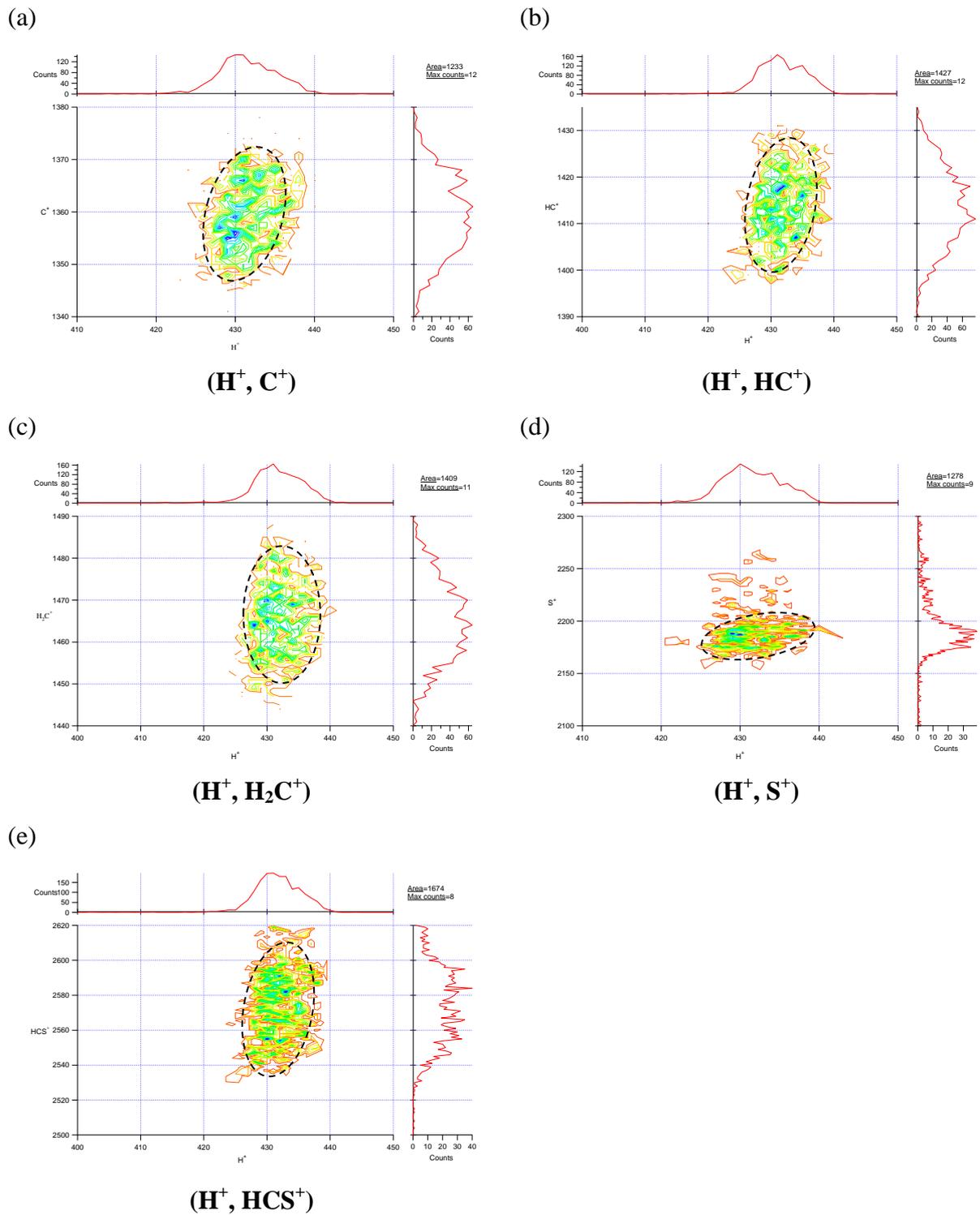


Figura 2.30: Projeção das coincidências iônicas consideradas verdadeiras no espectro de PEPIPICO obtido na energia de 232,0 eV do DMSO

Seguindo a discussão realizada para os espectros de PEPIICO da molécula de DMSO a 534,4 eV, no item 2.2.2b, e tendo em vista que todas as manchas (projeções) observadas na Figura 2.30 apresentaram a forma ovóide, pode-se sugerir que os mecanismos de produção dos pares iônicos observados a 232,0 eV seguem a mesma abordagem a 534,4 eV. Desta forma, a Tabela 2.15 apresenta os mecanismos sugeridos para os pares iônicos apresentados na Figura 2.30.

Tabela 2.15: Mecanismos sugeridos para os pares iônicos obtido em 232,0 eV e seus respectivos processos de dissociação

Par iônico	Mecanismo de dissociação	Processo de dissociação
(H^+, C^+)	$HCS^{2+} \rightarrow H^+ + C^+ + S$	Dissociação Combinada de três corpos
(H^+, HC^+)	$H_3CSO^{2+} \rightarrow H^+ + HC^+ + SO + H$	Dissociação Combinada de quatro corpos
(H^+, H_2C^+)	$H_3CSO^{2+} \rightarrow H^+ + H_2C^+ + S + O$	Dissociação Combinada de quatro corpos
(H^+, S^+)	$HCS^{2+} \rightarrow H^+ + C + S^+$	Dissociação Combinada de três corpos
(H^+, HCS^+)	$H_3CSO^{2+} \rightarrow H^+ + HCS^+ + H + O$	Dissociação Combinada de quatro corpos

3 Comparação entre as moléculas

Tendo em vista a baixa estatística dos dados de PEPIICO da acetona e de PIY de ambas as moléculas, serão comparados apenas os resultados dos espectros de TIY e PEPICO das moléculas em estudo.

A comparação entre os espectros TIY do DMSO e da acetona revelam a influência da troca do átomo de carbono pelo átomo de enxofre, confirmada pelas atribuições espectrais que mostram diferentes posições da energia e intensidades das estruturas secundárias (ombros e

bandas de menos intensas) quando o átomo de carbono no grupo carbonila é substituído pelo átomo de enxofre, gerando o grupo sulfóxido. O enxofre tem massa maior que o carbono e também um par de elétrons a mais na camada de valência.

Um outro dado importante a se considerar na análise dos espectros de fotoabsorção é o fato do DMSO e Acetona pertencerem a grupos de simetria diferentes, C_s e C_{2v} , respectivamente.

Para a molécula de DMSO o fragmento iônico de maior produção nas bordas do C 1s e O 1s é o HCS^+ , apresentando uma produção relativa entre 1,11 e 2,80 (Tabela 2.12) vezes maior que o íon H_3C^+ , fragmento com segundo maior grau de sobrevivência nas bordas em análise. Quando comparado à acetona, o seu análogo (HC_2^+) apresentou uma produção muito inferior (Figura 2.10), sendo superado pelos fragmentos $H_2C_2^+$ e $H_3C_2^+$.

No que diz respeito à quebra das ligações C-CH₃ e S-CH₃ nas moléculas de acetona e DMSO, respectivamente (Reações 1 e 2), observa-se que o grau de sobrevivência do íon $H_3C_2O^+$ na molécula de acetona é maior que a do seu análogo (H_3CSO^+) na molécula de DMSO, quando comparado ao íon H_3C^+ . Destaca-se que esse último íon também apresenta o segundo maior grau de sobrevivência nas bordas em análise para a acetona.

Comparando os fragmentos iônicos C^+ , O^+ e CO^+ produzidos na fragmentação da molécula de acetona, nas bordas do C 1s e O 1s, com os fragmentos análogos S^+ , O^+ e SO^+ produzidos na fragmentação do DMSO, observa-se que a produção dos fragmentos gerados na acetona segue a ordem $O^+ > C^+ > CO^+$ na borda do C 1s e $C^+ > O^+ > CO^+$ na borda do O 1s, enquanto que no DMSO a ordem de sobrevivência, em ambas as bordas, é $S^+ > SO^+ > O^+$, conforme apresentado na Tabela 2.16.

Tabela 2.16: Produção iônica dos fragmentos, em porcentagem, obtidos a partir das áreas dos espectros de PEPICO

E (eV)	Acetona			DMSO		
	C ⁺	O ⁺	CO ⁺	S ⁺	O ⁺	SO ⁺
280,0	35,05	43,54	21,41	48,57	14,14	37,29
287,4	36,39	38,91	24,70	43,41	11,61	44,78
288,2	37,04	36,46	26,50	43,61	11,54	43,40
300,0	-	-	-	45,05	14,41	39,43
305,0	16,40	50,32	33,28	46,16	12,91	41,82
531,1	80,58	14,02	5,40	45,27	20,51	36,07
534,4	44,33	37,38	18,29	44,30	20,87	34,83
550,0	41,17	42,64	16,18	40,45	23,62	35,93

Esta variação na ordem de produção dos fragmentos análogos das duas moléculas sugerem que a substituição de um átomo de C (na molécula de acetona) por um átomo de S (na molécula de DMSO) alterou a dinâmica de fragmentação.

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Conclusões**

Este trabalho investigou os estados excitados, através da espectroscopia de fotoabsorção de camada interna, TIY (Total Ion Yield), e da dinâmica de fotofragmentação, PEPICO (Photon-Electron-Photon-Ion-Coincidence), para a molécula de acetona nas regiões do C 1s e O 1s e para a molécula de DMSO nas regiões do C 1s, O 1s, S 2s e S 2p.

A comparação entre os espectros TIY do DMSO e da acetona revelaram a influência da troca do átomo de carbono no grupo carbonila pelo átomo de enxofre, gerando o grupo sulfóxido, confirmada pelas atribuições espectrais, que mostram diferentes posições da energia e intensidades das estruturas secundárias. O enxofre tem massa maior que o carbono e também um par de elétrons a mais na camada de valência. Além disso, no estudo dos estados excitados da molécula de acetona, através dos espectros de TIY na região do C 1s, foram considerados dois potenciais de ionização devido à presença de dois ambientes químicos para o átomo de carbono, enquanto que na região do O 1s, considerou-se somente um potencial de ionização devido à presença de um ambiente químico para o átomo de oxigênio. Nos espectros de fotoabsorção do DMSO nas regiões do C 1s, O 1s e S 2s considerou-se um potencial de ionização em cada borda devido à presença de um ambiente químico para cada átomo, enquanto, na região do S 2p considerou-se dois potenciais de ionização devido a multiplicidade de spin dado pelo spin-orbita ($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$). Esses dados estão de acordo com a literatura e foram importantes para a escolha das energias de excitação na aquisição dos espectros de massas.

Através do estudo da dinâmica de fotofragmentação, utilizando-se os espectros de PEPICO, foi possível observar que o íon H^+ foi o fragmento de maior produção iônica a partir dos estados excitados das moléculas de acetona e DMSO. Para a molécula de acetona o próximo fragmento iônico de maior abundância foi o $H_3C_2O^+$, seguido do H_3C^+ . Para a molécula de DMSO, após o íon H^+ , o próximo fragmento iônico de maior abundância foi o HCS^+ , seguido do H_3C^+ .

Devido à baixa estatística dos dados de PIY (Partial Ion Yield) adquiridos para as moléculas de acetona e de DMSO, a discussão sobre a influência da estrutura molecular na dinâmica de fotofragmentação ficou incompleta. Da mesma forma, a não utilização de dados relativos aos espectros de PEPIPICO (Photon-Electron-Photon-Ion- Photon-Ion -Coincidence) da acetona limitou a análise desta molécula, quanto a comparação com o DMSO. Contudo, a análise dos espectros de PEPIPICO nas bordas do O 1s e S 2s, para a molécula de DMSO, sugeriu que os mecanismos de produção dos fragmentos iônicos H^+ , C^+ , HC^+ , H_2C^+ , H_3C^+ , O^+ , S^+ , CS^+/HCS^+ seguem um processo de dissociação do tipo Dissociação Combinada (DS) de três ou quatro corpos. Essa análise é corroborada pelo baixo grau de sobrevivência do fragmento iônico H_3CSO^+ quando comparado à produção do fragmento H_3C^+ .

Os resultados obtidos, em especial a comparação entre a produção dos íons C^+ , O^+ e CO^+ para a acetona e S^+ , O^+ e SO^+ para o DMSO, sugerem que os grupos $C=O$ e $S=O$ influenciaram na dinâmica de fotofragmentação das moléculas de acetona e DMSO, respectivamente. A comparação entre os íons HC_2^+ e $H_3C_2O^+$, na acetona e HCS^+ e H_3CSO^+ , para o DMSO corroboram esta observação.

O mesmo tipo de estudo realizado nesta dissertação poderia ser aplicado a outros conjuntos de moléculas com o objetivo de estudar e comparar a dinâmica de fotofragmentação de grupos de moléculas.

- **Trabalhos futuros**

Aquisição dos dados de PIY para as moléculas de acetona e DMSO a fim de uma melhor discussão da dinâmica de suas fragmentações.

Aquisição dos dados de PEPIPICO das moléculas de acetona e DMSO para uma melhor discussão da dinâmica de suas fragmentações.

Aquisição de dados da molécula de DMSO na borda do S 1s.

BIBLIOGRAFIA

ANGELI, C; BORINI, S; FERRIGHI, L; CIMIRAGLIA, R. *J. Chem. Phys.* 122, 114304-114314, 2005.

ALMEIDA, G. C. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de Sb (III), In (III) e Bi (III) com o ligante 1,2-dicianoeteno-1,2-ditiolato.** Orientadores: Nadia Maria Comerlato e Cássia Curan Turci, 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ALMEIDA, G. C; PILLING, S; ANDRADE, D. P; CASTRO, N. L. S; MENDOZA, Edgar; BOECHAT-ROBERTY, H. M; ROCCO, M. L. M. *J. Phys. Chem. C.* 118, 6193-6200, 2014.

CARDOSO, A. S; PONTES, F. C; DE SOUZA, G. G. B. *Quim. Nova.* 24, 315-319, 2001.

CUBBAGE, J. W; JENKS, W. S. *J. Phys. Chem. A.* 105, 10588-10595, 2001.

DE SOUZA, G. G. B; SANTOS, A. C. F; ROCCO, M. L. M. *Quim. Nova.* 24, 311-314, 2001.

DRAGE, E. A; CAHILLANE, P; HOFFMANN, S. V; MASON, N. J; LIMÃO-VIERIA, P. *Chemical Physics.* 331, 447–452, 2007.

FILHO, R. L. C; HOMEM, M.G.P; LANDERS, R; de BRITO, A. N. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 144–147, 1125–1127, 2005.

GERONÉS, M; ERBEN, M. F; ROMANOVA, R. M; VÉDOVA C. O. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 155, 64–69, 2007.

GUERRA, A. C. O. **Moléculas Aromáticas do Tipo “push-pull”: Teoria e Espectroscopia de Fotoabsorção de Camada Interna Utilizando a Luz Síncrotron**. Orientadores: Cássia Curan Turci e Sérgio de Paula Machado. 115. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

GUERRA, A. C. O; MACIEL, J.B; TURCI, C.C; BILODEAU, R.C; HITCHCOCK, A.P. *Can. J. Chem.* 82, 1052–1060, 2004.

GUERRA, A. C. O; MACIEL, J. B; TURCI, C. C; IKEURA-SEKIGUCHI, H; HITCHCOCK, A. P. *Chemical Physics*. 326, 589–599, 2006 a.

GUERRA, A. C. O. **Análise do Desempenho de um Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo. As lentes de Focalização Iônica e as Técnicas de Multi-Coincidência**. Orientadores: Cássia Curan Turci e Adam P. Hitchcock. 133p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006 b.

GUERRA, A. C. O; FLORA, D. J. S; SANTOS, R. D. L; FERREIRA, G. B; TURCI, C. C. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 27, 85-89, 2008.

GUILHAUS, M. *Journal of Mass Spectrometry*. 30, 1519-1532, 1995.

HANSEN, D. L; COTTER, J; FISHER, G.R; LEUNGK, K.T; MARTIN, R; NEILL, P; PERERA, R.C.C; SIMON, M; UEHARA, Y; VANDERFORD, B; WHITFIELD, S. B; LINDLE, D.W. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32, 2629–2647, 1999.

HARRISON, J. J. H; HUMPAGE, N; ALLEN, N. D; WATERFALL, A. M; BERNATH, P. F; REMEDIOS, J. J. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* 112, 457–464, 2011.

HENDERSON, M. A. *J. Phys. Chem. B.* 108, 18932-18941, 2004.

HITCHOCK, A. P; BRION, C. E. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 19, 231-250, 1980.

HITCHOCK, A. P; NEVILLE, J. J; JURGENSEN, A; CAVELL, R.G. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 88-91, 64–69, 1998.

LAVOLLÉE, M; BERGERON, H. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 25, 3101–3115, 1992.

LEE, Yuan-Pern. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 215–44, 2003.

LEITE, T. C. M; BARROS, A. L. F; FERREIRA, G. B; GUERRA, C. O; TURCI, C. C. *International Journal of Quantum Chemistry.* 112, 3421–3433, 2012.

LEPAGE, M; MICHAUD, M; SANCHE, L. *J. Chem. Phys.* 112, 6707-6715, 2000.

LIAO, D. W; MEBEL, A. M; HAYASHI, M; SHIU, Y. L; CHEN, Y. T; LIN, S. H. *J. Chem. Phys.* 111, 205-215, 1999.

LNLS – www.lnls.br – acessado em julho de 2014.

NEVILLE, J. J; TYLISZCZAK, T; HITCHCOCK, A. P. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 101–103, 119–124, 1999.

PILLING, S. **Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar.** Orientadores: Gerardo Gerson B. de Souza e Heloisa M. Boechat-Roberty. 188f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PRINCE, K. C; RICHTER, R; DE SIMONE, M; ALAGIA, M; CORENO, M. *J. Phys. Chem. A.* 107, 1955-1963, 2003.

RODRIGUES, A. M. F. S.N. **Excitação e Fragmentação de Nitrilas em Regiões de Formação Estelar Sob a Ação de Elétrons e Fótons (Ultravioleta de Vácuo e Raios-X).** Orientadores: Gerardo Gerson B. de Souza e Heloisa M. Boechat-Roberty. 162f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ROSSI, A. R; DAVIDSON, E. R. *J. Phys. Chem.* 96, 10682-10687, 1992.

SANTOS, A. C. F; LUCAS, C. A; DE SOUZA, G. G. B. *Chemical Physics.* 282,315–326, 2002.

SANZONE, G. *The Review of Scientific Instruments*. 41, 741-742, 1970.

SEKIGUCHI, H. I. *Physical Review B*. 53, 12 655-12 658, 1996.

SILVINO, A. C. **Síntese e Espectroscopia de Fotoabsorção de Camada Interna de Compostos de Coordenação do Ligante 1,3-Ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit) com Sb (III) e Bi (III)**. Orientadoras: Nadia Maria Comerlato e Cássia Curan Turci. 102f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SIMON, M; LEBRUN, T; MARTINS, R; DE SOUZA, G. G. B; NENNER, I; LAVOLLE, M; MORIN, P. *J. Phys. Chem. C*. 97, 5228-5237, 1993.

SZE, K. H; BRION, C.E; TRONC, M; BODEUR, S; HITCHCOCK, A. P. *Chemical Physics*. 121, 279-297, 1988.

TANAKA, K; SAKO, E. O; IKENAGA, E; ISARI, K; SARDAR, S. A; WADA, S; SEKITANI, T; MASE, K. UENO, N. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 119, 255–266, 2001.

TEODORESCU, C.M; GRAVEL, D; RUHL, E. *J. Chem. Phys.* 109, 9280- 9287, 1998.

THORSON, G.M; CHEATUM, C.M; COFFEY, M.J; FLEMING CRIM, F; *J. Chem. Phys.* 110, 10843 - 10849, 1999.

TURCI, C.C. **Excitação Eletrônica de Camada Interna de Moléculas por Impacto de Elétrons**. Orientadores: Maria Luiza Miranda Rocco e Adam P. Hitchcock. 253f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

WILLEY, W.C; MCLAREN, I. H. *Review of Scientific Instruments*. 26, 1150-1157,1955.

YU,S-W; STOLTEL, W.C; OHRWALL,G; GUILLEMIN,R; M N; LINDLE, D.W. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36, 1255–1261, 2003.

ZHENG, Y; ORNSTEIN, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 4175-4180, 1996 a.

ZHENG, Y; ORNSTEIN,, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11237-11243, 1996 b.

ANEXO A – Os programas de tratamento de dados

Nesse anexo é apresentado uma breve descrição dos programas utilizados no tratamento de dados nesta dissertação.

A.1 O IGOR-PRÓ

É um programa comercial usado para adquirir dados no LNL S e utilizado, posteriormente, na visualização e tratamento dos mesmos. Realizou-se a soma dos espectros de massas através desse programa. A figura a.1 apresenta as janelas utilizadas no IGOR-PRÓ para o tratamento das moléculas nesse trabalho.

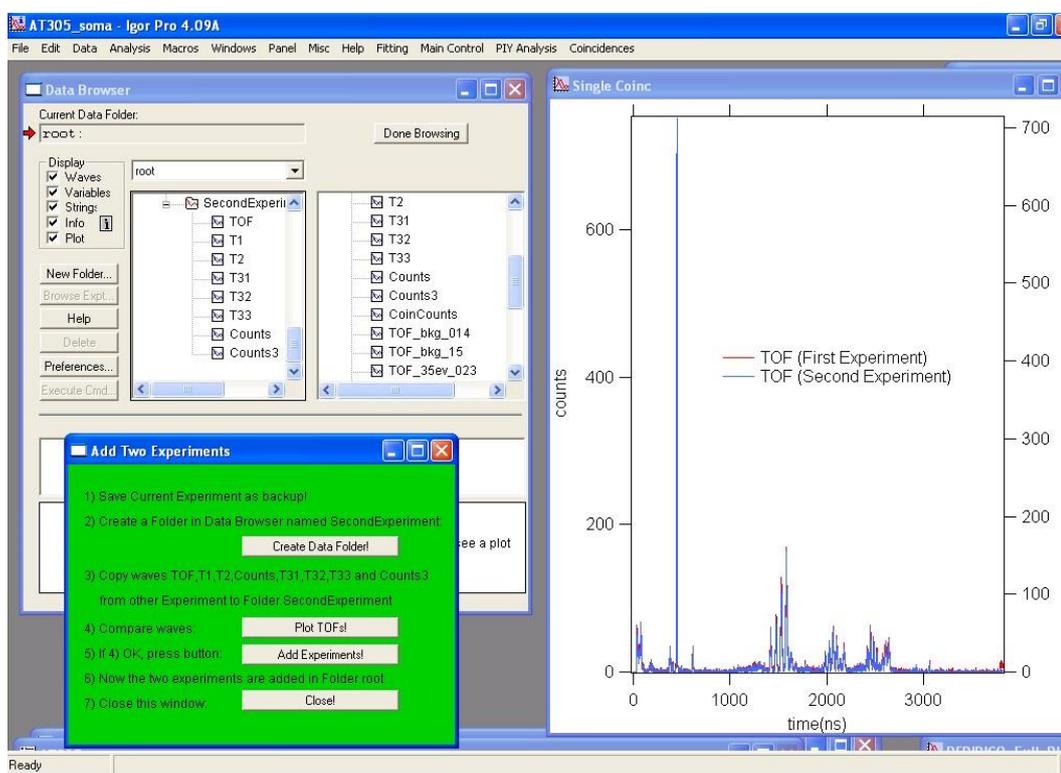


Figura a.1: O programa IGOR-PRÓ.

A.2 SIGMA-PLOT

É um programa comercial usado para transformar as tabelas realizadas em figura e realizar as formatações e ajustes finais do espectro de massas (Figura a.2).

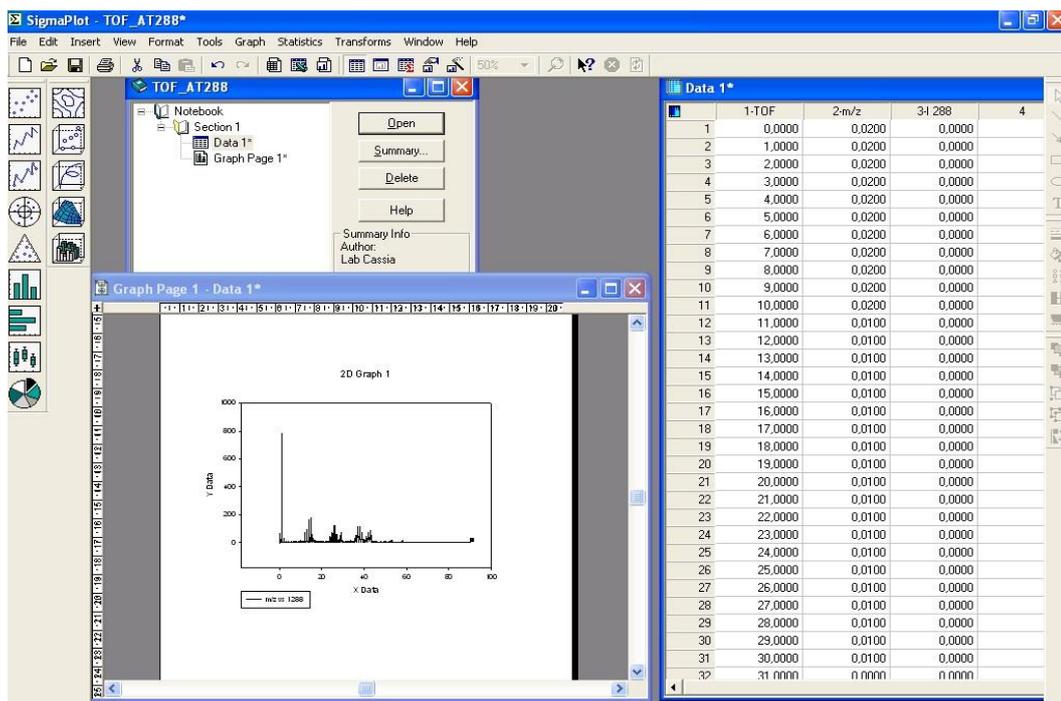


Figura a.2: A figura final realizada no SIGMA-PLOT.

A.3 BAN

É um programa de análise de dados interativo, orientado a análise de espectros de absorção de raios-x (NEXAFS e EXAFS). Ele foi escrito em *Microsoft Fortran* com todos os gráficos executados em sub-rotinas do pacote HALO-88 (agente: MediaCybernetics, 8484 Georgia Ave., Silver Spring, MD 20910).

A entrada de dados é feita a partir de pares (x,y) na forma de arquivos do tipo ASCII ou Binário, ou em um formato de até 50 colunas com uma ou mais linhas de comentários. O algoritmo pode ler diretamente arquivos escritos pelos programas de aquisição utilizados na maioria das linhas de radiação síncrotron. Os arquivos de saída são escritos em pares (x,y) em Binário ou ASCII.

O programa tem 8 “buffers” permanentes e um “buffer” de trabalho, cada um capaz de armazenar um espectro de 1024 pontos. Quando uma ou mais operações provocam mudanças no espectro, o resultado é alocado no “buffer” de trabalho número 9. O ajuste de curvas pode

ser de 3 tipos: ajuste de Gaussianas (multi-linhas), ajuste linear de mínimos quadrados e ajuste polinomial “spline”. O tratamento dos espectros

Após a aquisição dos espectros, várias etapas são realizadas a fim de se obter melhor confiabilidade dos resultados obtidos. Os espectros originais foram submetidos ao mesmo tratamento, envolvendo as seguintes etapas: truncamento (quando necessário), subtração do “background” (correção do sinal de fundo), média, calibração e normalização (Turci, 1996; Guerra, 2002; Silvino, 2002).

A.3.1 Background

É o sinal de fundo gerado pela eletrônica associada ao experimento ou pelas interações radiação/alvo não desejadas no interior da câmara de amostra. Possui o objetivo de isolar o sinal que corresponde à excitação e ionização de uma determinada borda, eliminando-se as falsas contagens (através de softwares) e retirando-se a área do espectro abaixo da curva (Silvino, 2002).

A.3.2 Média dos espectros

Foi realizada com o objetivo de se obter uma melhor estatística dos dados, uma vez que um mesmo composto apresenta diferenças de intensidade entre os espectros adquiridos numa determinada borda (Silvino, 2002).

A.3.3 Calibração

É a deslocação de todo o espectro em função dos sinais conhecidos. Cada pico (sinal) nos espectros obtidos deve apresentar um valor (posição) definido segundo o tipo de alvo (átomo) e o ambiente químico onde este se encontre (Silvino, 2002).

A.4 BGAUSS

É um programa interativo de ajuste de curvas. Ele pode ajustar *gaussianas*, *lorenzianas*, *voigts* e *doniach-sunjic*, bem como *arco tangente* e *funções erros* para formatos de bordas. A entrada de dados é feita na forma de pares (x,y) em arquivos do tipo ASCII ou Binário, ou em um formato de até 40 colunas com uma ou mais linhas de comentário. Os arquivos de saída são escritos como pares (x,y) em Binários ou ASCII. Um arquivo de parâmetros ASCII opcional permite que muitos arquivos sejam ajustados com parâmetros similares. É também possível a utilização do mesmo parâmetro de ajuste para diferentes arquivos. Pode-se ajustar as mesmas linhas com a mesma largura ou ajustar uma linha gaussiana e uma lorentziana usando a mesma posição e largura para a simulação de uma linha Voigt. Para o ajuste pode-se usar Gaussiana cuja função é $f(E) = A \cdot \exp[-\ln 2 \cdot (E-E_0)^2 / (W/2)^2]$, uma Lorentziana cuja função é $f(E) = A / [1 + (E-E_0)^2 / (W/2)^2]$, uma voigt cuja função é $f(E) = A \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(E, W_G, E_0) L(x, W_L, E_0) dx$, uma Doniach Sunjic cuja fórmula é $f(E) = A \cdot \cos [\pi \cdot a / 2 + (1-a) \cdot \arctang((E-E_0)/(W/2)) / ((E-E_0)^2 / (W/2)^2)^{(1-a)/2}]$, uma função erro para a borda cuja função é $f(E) = 1/2 \cdot A \cdot (1 + \text{ERF}(235,48 \cdot (E-E_0)/(W/2))) \cdot \exp(-1 \cdot \text{dec} \cdot (E-E_0))$ ou uma função arco tangente para a borda cuja fórmula é $f(E) = A \cdot (1/2 + 1/\pi \cdot \arctang(2,3548 \cdot (E-E_0)/(W/2))) \cdot \exp(-1 \cdot \text{dec} \cdot (E-E_0))$ (Turci, 1996; Guerra, 2002; Silvino, 2002).

A.4.1 Desconvolução

É utilizada para determinar a posição e o número de sinais localizados sob um determinado pico no espectro. São usadas curvas do tipo gaussianas, lorentzianas, arco tangente, dentre outras, para determinar a curva que melhor representa os dados experimentais. (Silvino, 2002).

ANEXO B – Dados de Produção Parcial de Íons (PIY)

Nesse anexo é apresentado os dados de PIY obtidos no LNLS após seus tratamentos que foram considerados, pela autora, inapropriados para apresentação nessa dissertação. As Figuras b.1 e b.2 apresentam os dados de PIY para a molécula de acetona região do C 1s.

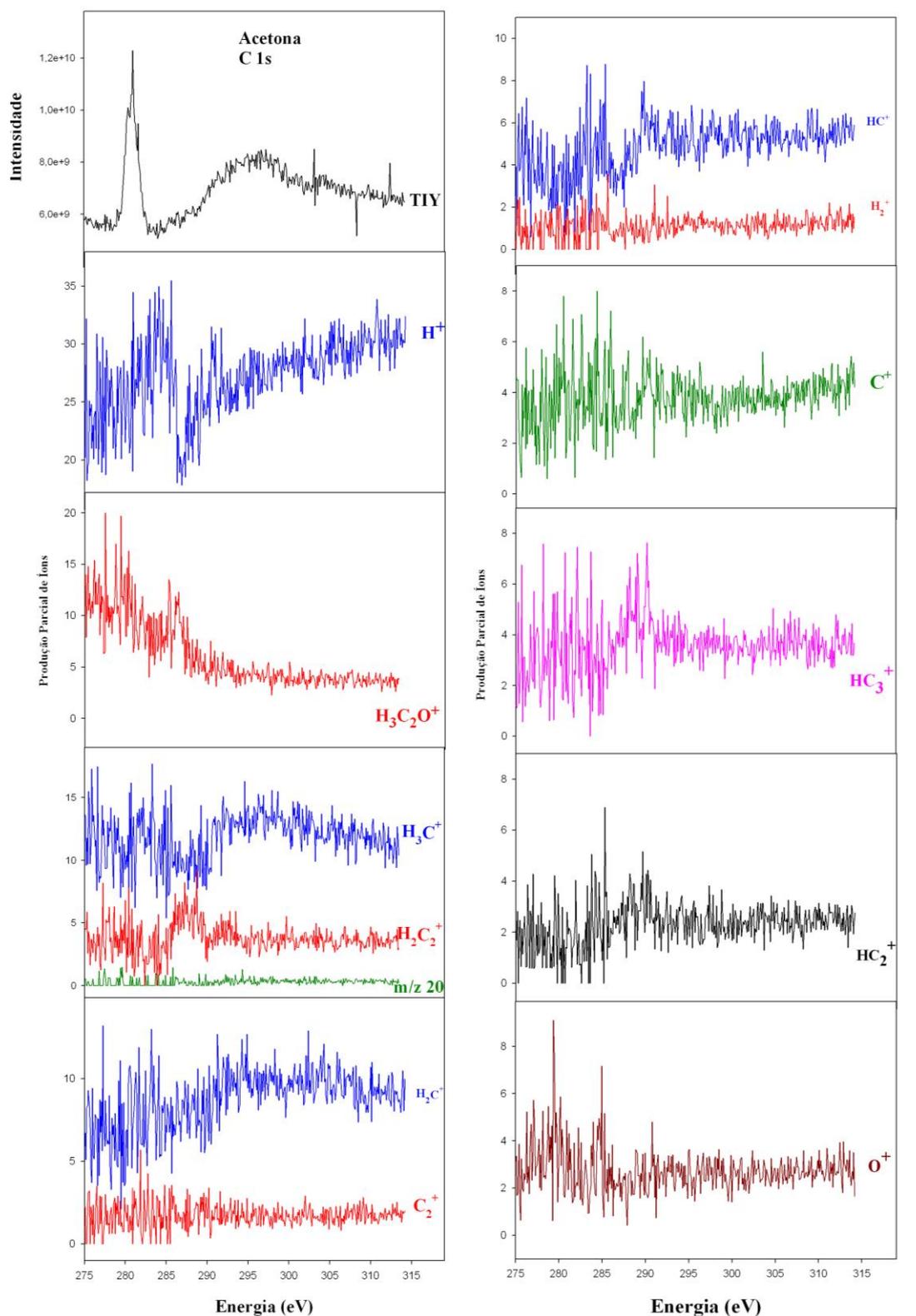


Figura b.1: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do C 1s.

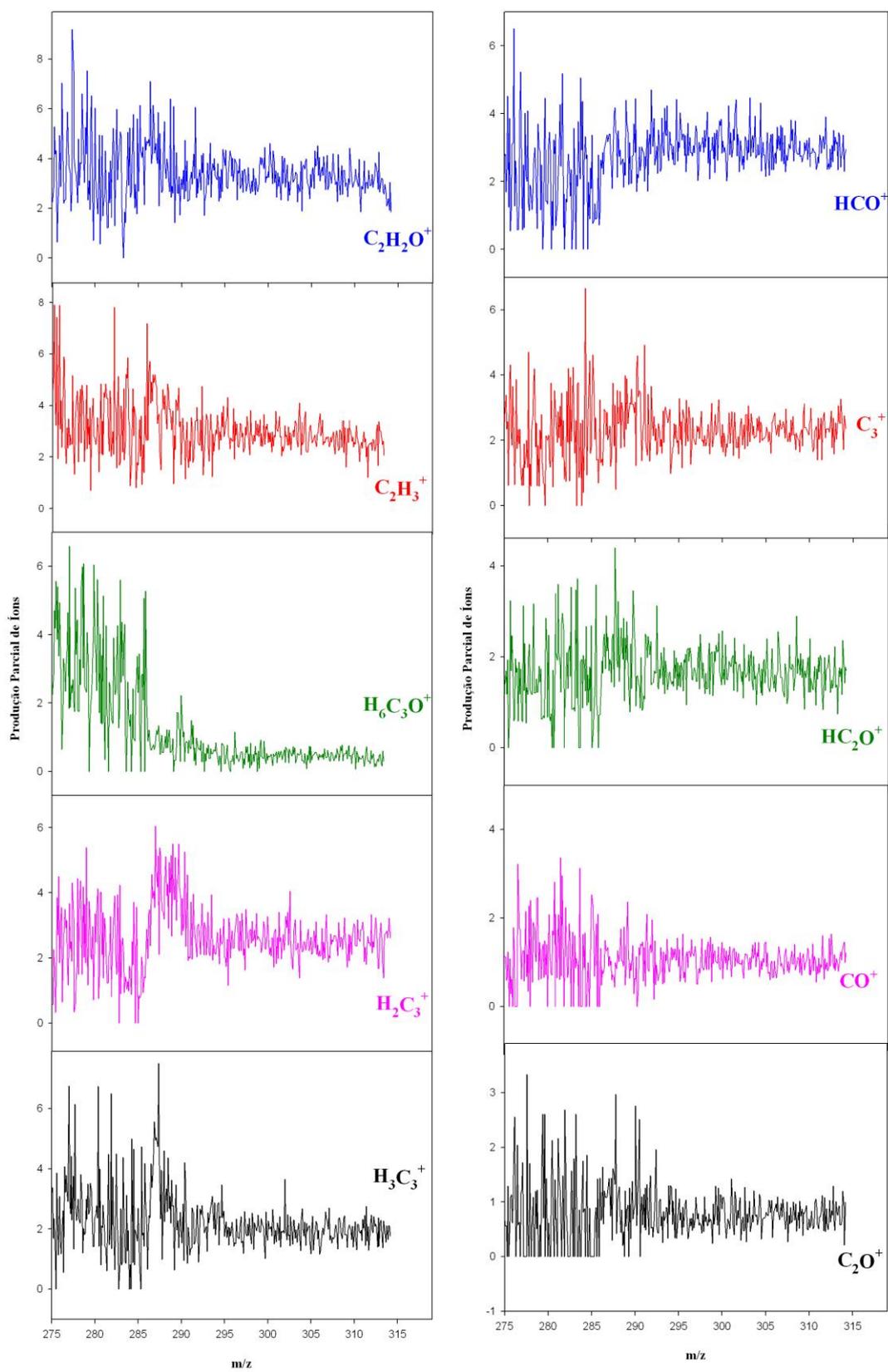


Figura b.2: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do C 1s.

A Figura b.3 apresenta os dados de PIY para a molécula de acetona região do O 1s.

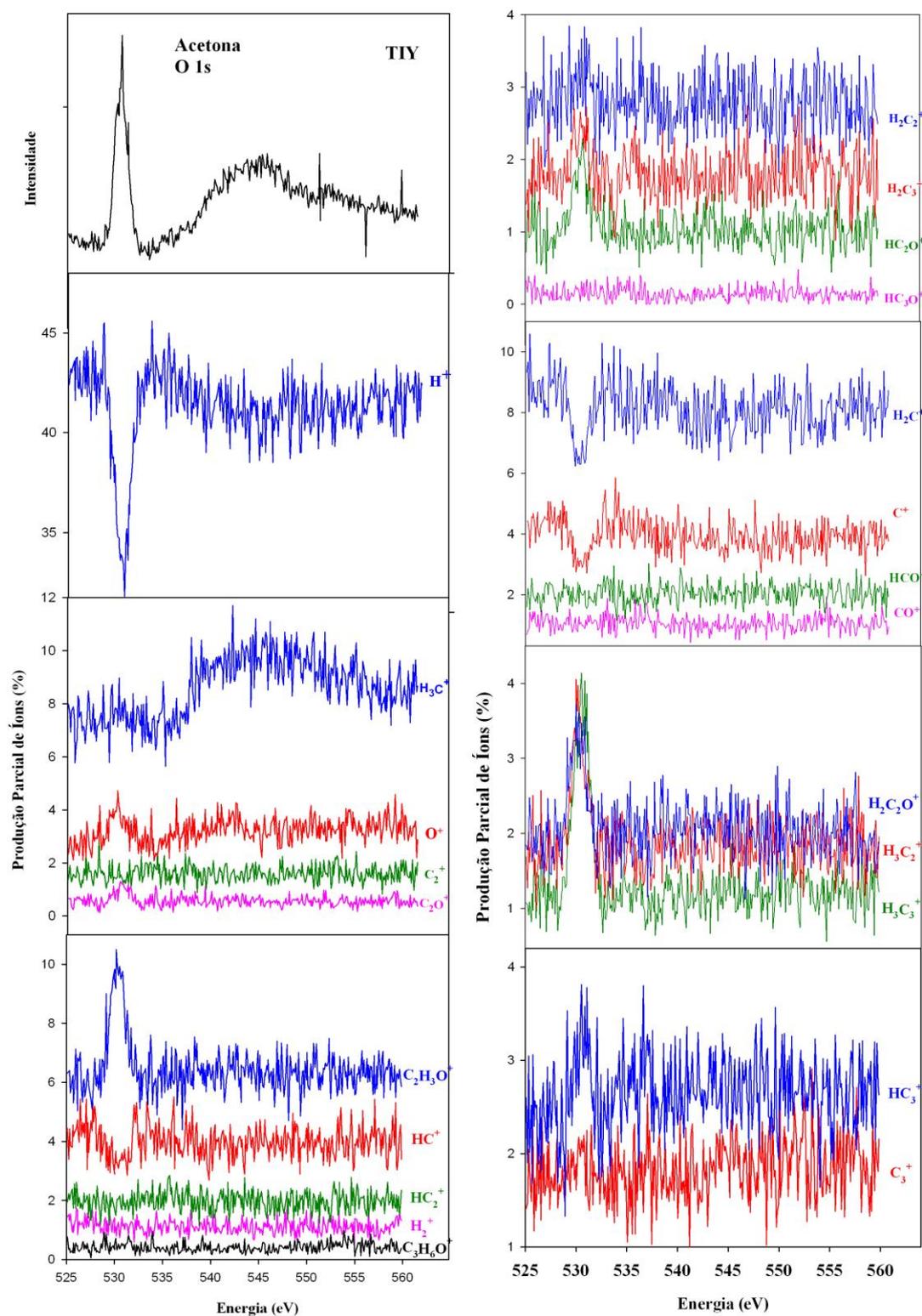


Figura b.3: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do O 1s.

A Figura b.4 apresenta os dados de PIY para a molécula de DMSO na região do C 1s.

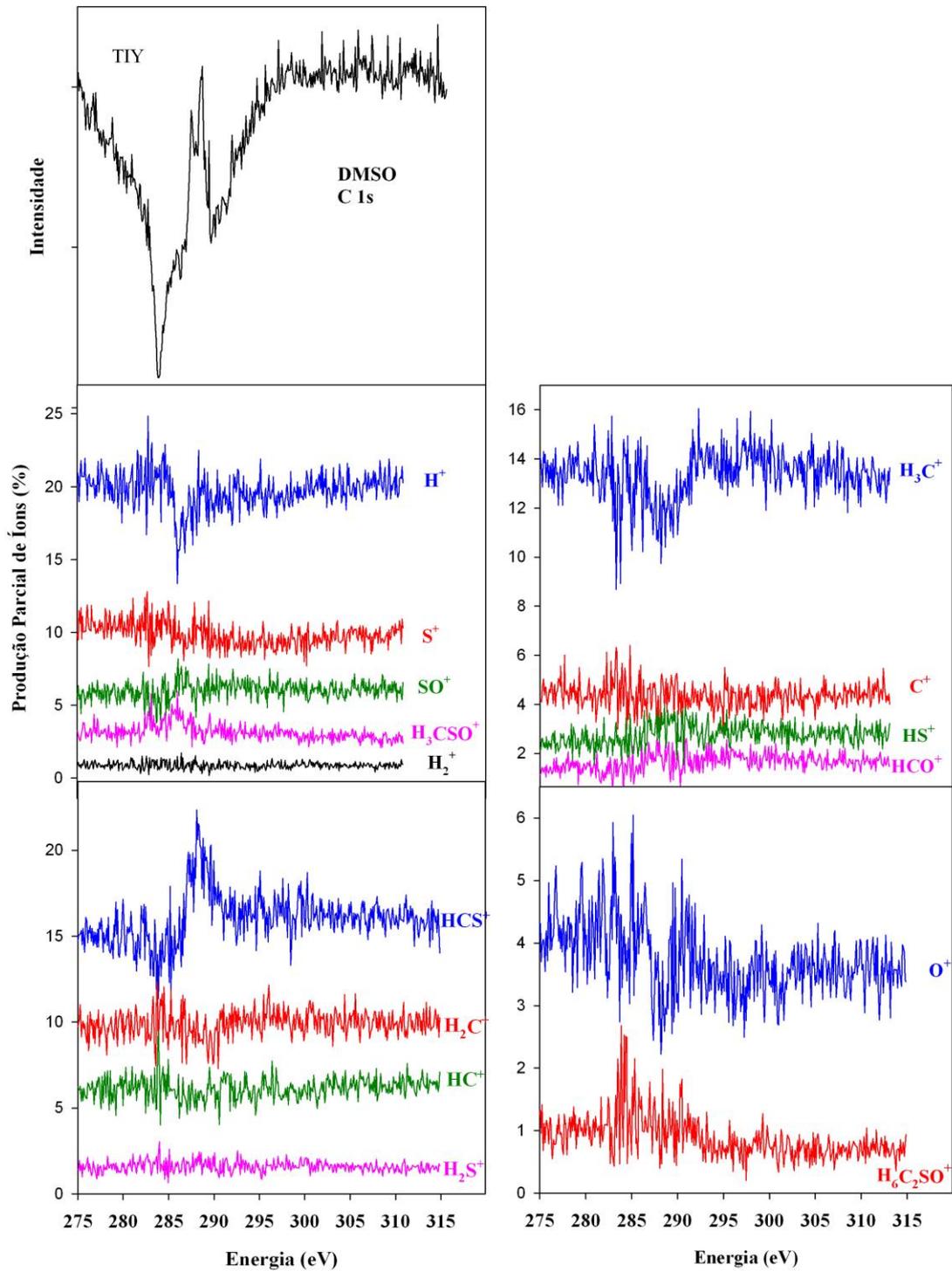


Figura b.4: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do C 1s.

A Figura b.5 apresenta os dados de PIY para a molécula de DMSO região do O 1s.

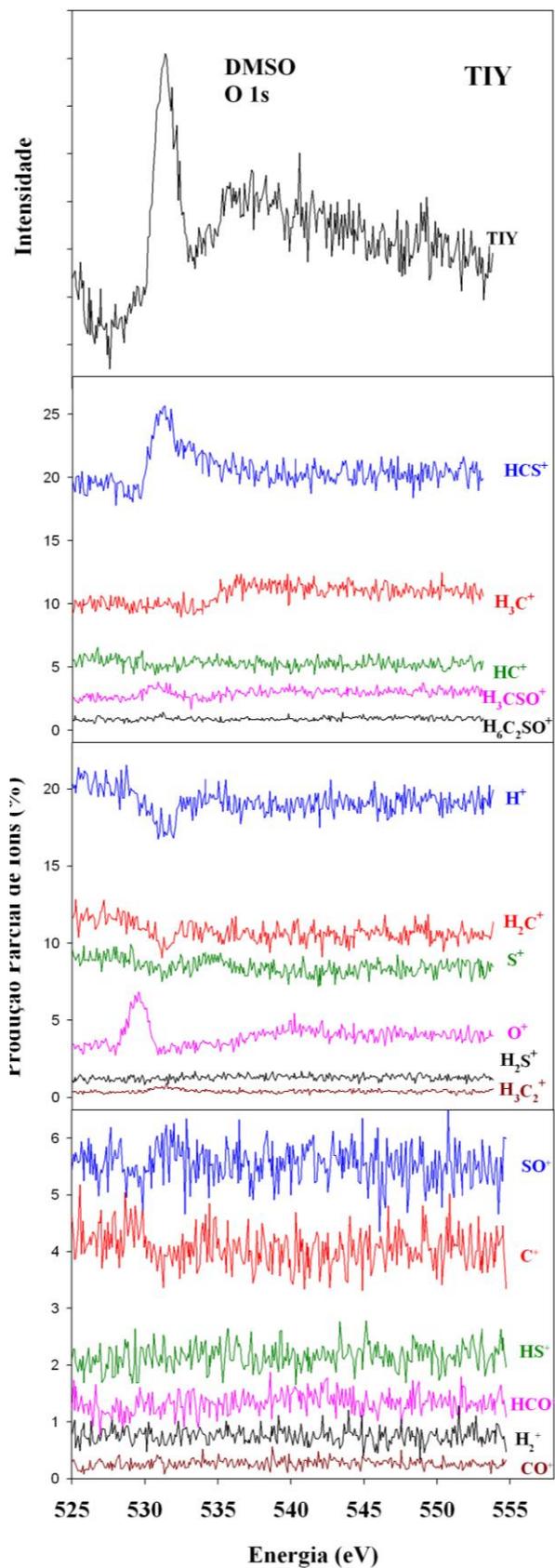


Figura b.5: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do O 1s.

A Figura b.6 apresenta os dados de PIY para a molécula de DMSO região do S 2s.

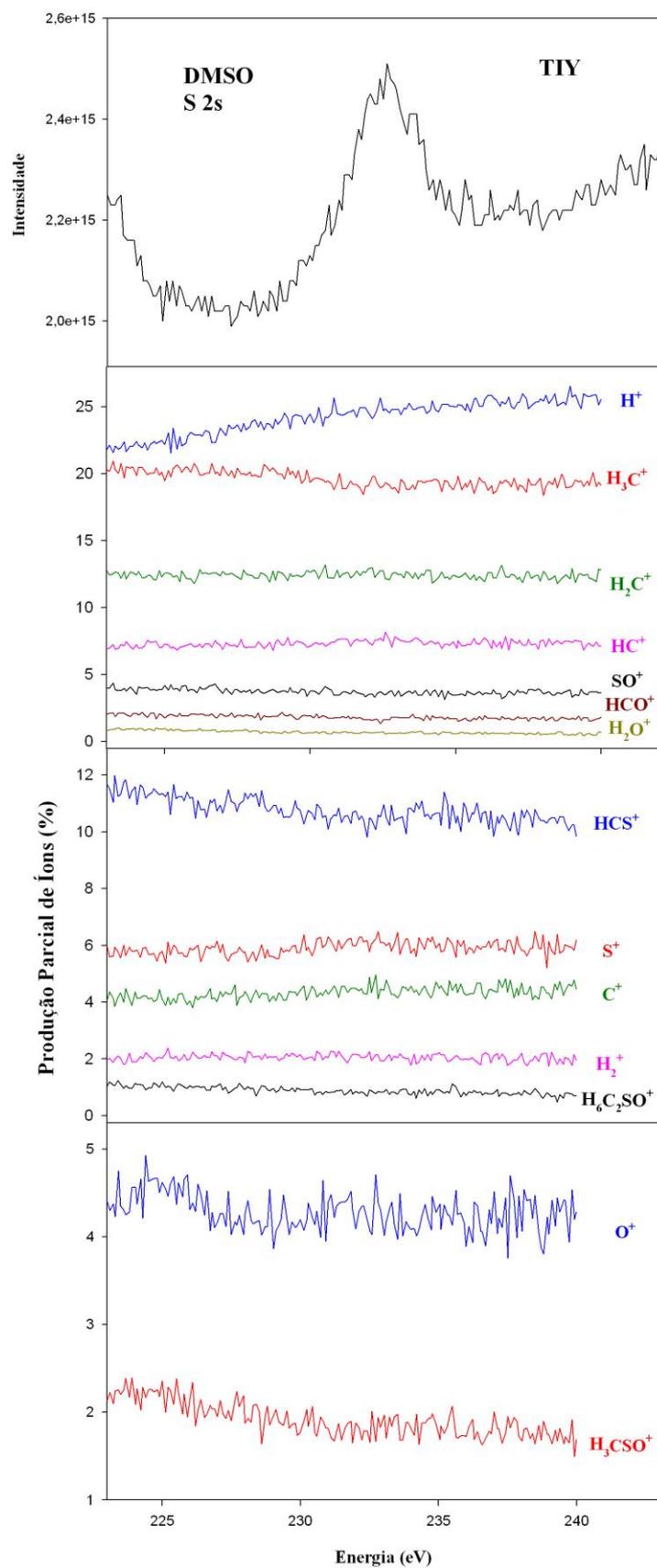


Figura b.6: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do S 2s.

A Figura b.7 apresenta os dados de PIY para a molécula de DMSO na região do S 2p.

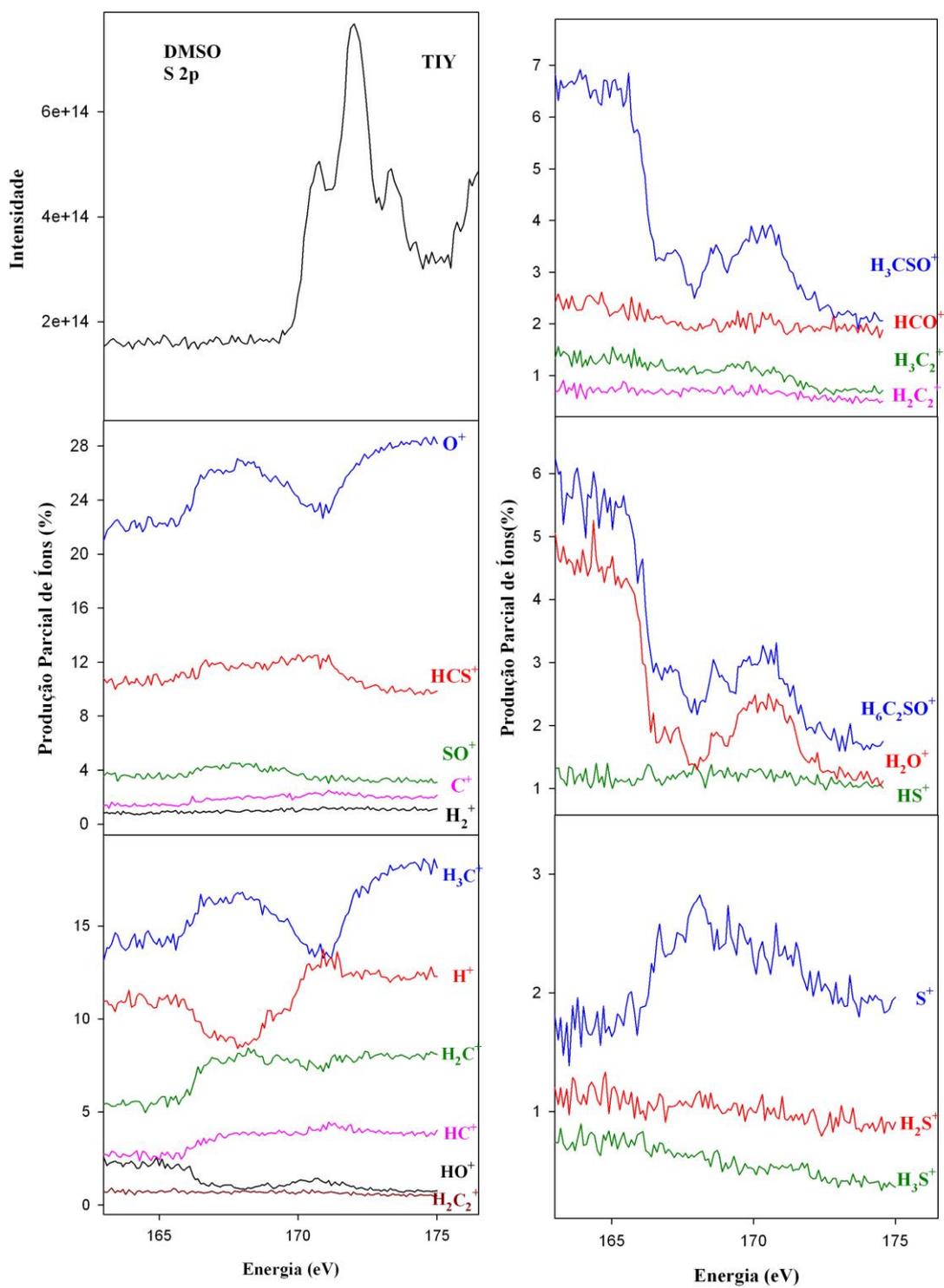


Figura b.7: Espectros de produção parcial de íons da acetona na borda do S 2p.

A Figura b.8 apresenta os dados de PIY para a molécula de DMSO região de valência.

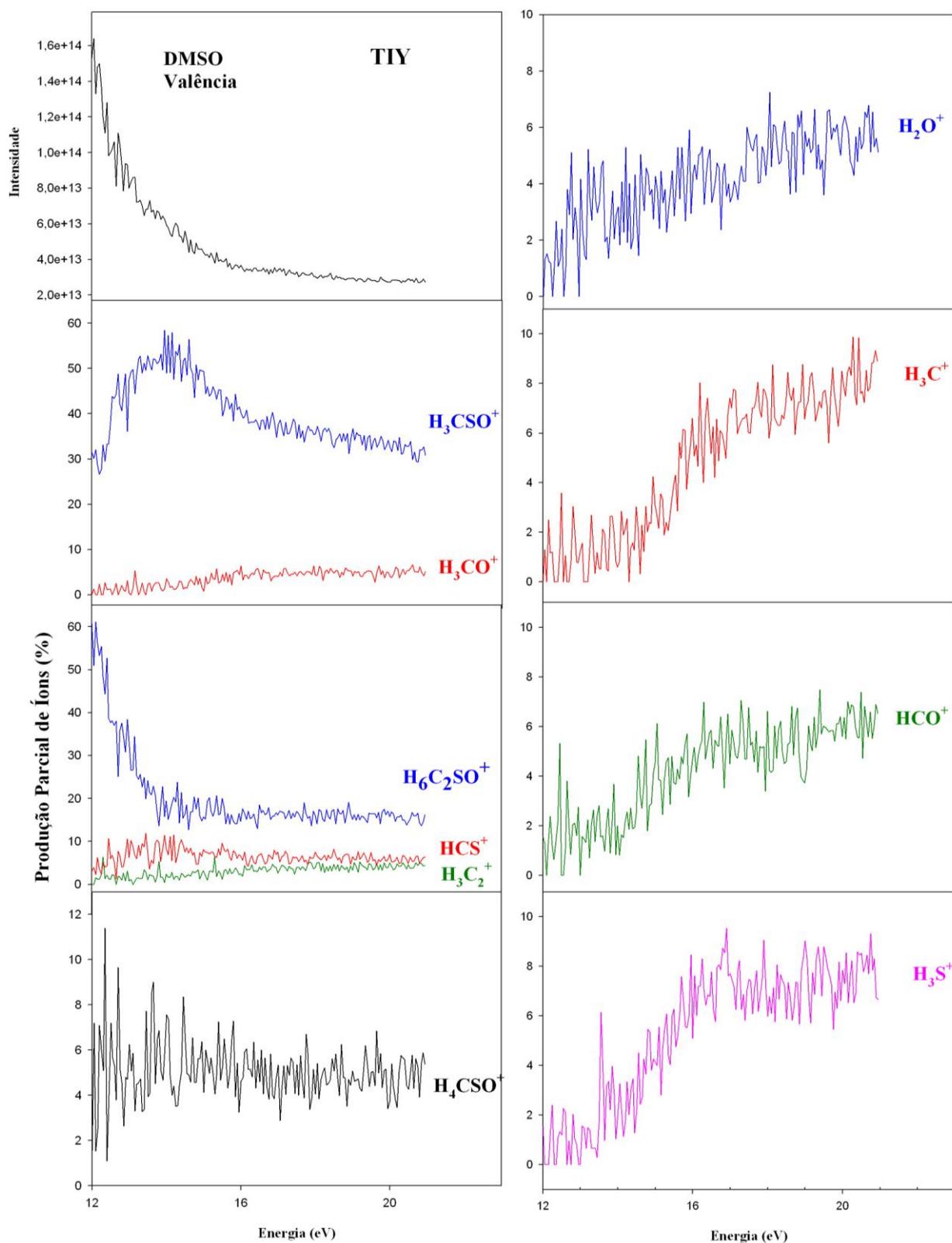


Figura b.8: Espectros de produção parcial de íons da acetona na valência.

ANEXO C – Artigo Publicado

Photoabsorption Spectroscopy of Dimethyl Sulfoxide at the O1s, C1s, S2s, and S2p Regions: A Comparison with Acetone

Thays C. M. Leite,^[a] Ana L. F. de Barros,^[b] Glaucio B. Ferreira,^[c]
Antonio C. O. Guerra,^[a] and Cássia C. Turci*^[a]

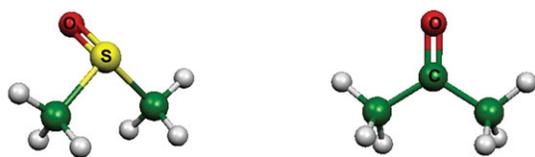
The S2p, S2s, C1s, and O1s Total Ion Yield (TIY) spectra of gaseous dimethyl sulfoxide (DMSO) and the C1s and O1s TIY spectra of acetone were measured using tunable synchrotron radiation. To establish a complete and accurate spectral analysis, the assignments for the main experimental bands were carried out using density functional theory (DFT) calculations based on half core hole (HCH) method, as implemented in the StoBe-deMon program, and *ab initio* calculations, based on the improved virtual orbital (IVO) method, as implemented in the GSCF3 program, using Hartree-Fock. The hole state was calculated in Huzinaga basis

sets for the IVO method and IGLO-III basis sets for the HCH method. A nonlocal BE88-PD86 DFT method was used. The geometric parameters were calculated using the DFT-B3LYP method with the 6-311+G** basis sets. The experimental and theoretical results for the ionization potentials and the threshold energies are quite similar. The results reflect some differences for both molecules, likely caused by the presence of the S=O (C_s symmetry) as well as the C=O (C_{2v} symmetry) groups. © 2012 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/qua.24285

Introduction

The dimethyl sulfoxide (DMSO) molecule ($\text{CH}_3)_2\text{SO}$ is one of the most important sulfur analogs for ketones. It is equivalent to the acetone molecule ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ which is the simplest aliphatic ketone and serves as a model for other ketones with more complicated chemical structures. The DMSO and acetone structures are presented in Scheme 1. Acetone is largely used



Dimethyl Sulfoxide

Acetone

Scheme 1. Chemical structures. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

as a solvent and particularly as a heavy-duty degreaser in laboratories or industrial use. DMSO is also used as a solvent, especially in biological research.^[1–3] The hydrogen bond interactions and the hydrophobic associations between DMSO and water molecules are responsible for the unusual physical properties of the DMSO-water solution. For example, a mixture of one mole of DMSO with three moles of water has a -70°C freezing point,^[4,5] showing its important cryogenic property. Nevertheless, it is resistant to hydrolysis and thermal decomposition. DMSO performs an important environmental role because it is a natural product of biodegradation of organosulfur compounds in marine environments. These organosulfur compounds are responsible for removing the sulfate aerosol

particles from the air that act directly on the mechanisms of climate regulation (greenhouse effect).^[6]

Experimental and theoretical studies of electronic structure of the ground and excited states, as well as the electronic transition probabilities for the valence and the inner shell electrons for both DMSO and acetone, have been done in the past 40 years. These molecules have been excited at the valence^[7–14] and inner shell regions,^[8,15–21] using synchrotron radiation and electron energy loss, or laser spectrometers. Theoretical studies have been done for both DMSO^[1,3,22–24] and acetone,^[25–29] in the valence region, mainly using configuration interaction methods.

In this work, following C1s and O1s excitation, synchrotron radiation was used to acquire the Total Ion Yield (TIY) spectra of DMSO and acetone. The S2p and S2s TIY spectra of DMSO were also acquired. The results are compared to the gas phase inner shell electron energy loss spectra (ISEELS) recorded at \sim zero scattering angle (low momentum transfer) and high impact energy (1.0–3.7 keV) where electric dipole transitions dominate and the ISEELS spectra are essentially identical to their optical counterpart.^[8,17]

[a] T. C. M. Leite, A. C. O. Guerra, C. C. Turci
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil
E-mail: cassia@iq.ufrj.br

[b] A. L. F. de Barros
Departamento de Disciplinas Básicas e Gerais, CEFET-RJ, Maracanã, 20271-110, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

[c] G. B. Ferreira
Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141 Niterói-RJ, Brazil

Contract grant sponsor: CAPES, FUJB, FAPERJ.

© 2012 Wiley Periodicals, Inc.

Ab initio calculations with the improved virtual orbital (IVO) method, done in the GSCF3 program using Hartree-Fock (HF), and the half core hole (HCH) method with the StoBe-deMon package, using density function theory (DFT),^[30–32] were applied to establish a complete and accurate spectral assignment. These methods are optimized to characterize the inner shell transitions, and thoroughly applied to different systems, both in gas phase and condensed phase.^[33–41] Compounds such as cysteine were studied through XANES and assigned using HCH.^[33] The XANES spectra of different inorganic compounds (ferrocene, sulfur dioxide, sulfite, sulfonate solution, and substitute sulfonate ions such as $X_3CSO_3^{3-}$ with X=H, Cl, F) have been analyzed with DFT^[34,35] calculations. Recently, dibenzyl sulfide, dibenzyl disulfide, thiophenes and DL-methionine were analyzed using high-resolution measurements and DFT calculations.^[36,37] The IVO has been applied to investigate different inner shell excitations in organic and inorganic compounds, such as hydrocarbons,^[38,39] amino acids,^[40] nitroanilines,^[41] and sulfur complexes.^[42]

Through the application of diffuse functions, the matrix effects and the Rydberg-valence mixing were evaluated using the Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy of solid, liquid, and gas phase compounds.^[38–41] The results of *ab initio* calculations were used to characterize the degree and the nature of Rydberg-valence mixing in the NEXAFS spectra and to identify the structural requirements and the symmetry conditions under which significant Rydberg-valence mixing occurs.

In this work, the hole state was calculated in two different ways (i) within Huzinaga basis sets for the IVO method with no diffuse function, to evaluate the valence character and (ii) using the IGLO-III basis set and the HCH method with diffuse function to evaluate the Rydberg-valence mixing. A nonlocal DFT-BE88-PD86 method was used. The geometric parameters were calculated using the DFT-B3LYP method with the 6-311+G** basis sets and compared to the experimental data.

Experimental

The DMSO and the acetone samples were purchased from Sigma-Aldrich with 99% purity and used without any further purification. The air and volatile impurities were removed from the system by a series of freeze-pump-thaw cycles.

The experiments were performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas - São Paulo) using two different beamlines—the Toroidal Grating Monochromator (TGM) and the Spherical Grating Monochromator (SGM) beamlines. The TGM^[43] operates in the 12–330 eV spectral range, providing a photon flux up to 10^{13} photons/s and a resolving power up to 700. This beamline works using three different gratings (12–21, 22–100, and 100–330 eV). The harmonic contamination problems at low energy grating are solved using a neon gas phase filter. The SGM^[44] operates in the 250–1000 eV spectral range, providing a maximum photon flux (4×10^7 photons/s) around 800 eV with a 100 μm exit slit. The resolving power ($E/\Delta E$) is about 2000 for a 100 μm slit with a $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ spot size. The base pressure of the beamline was

kept at 1×10^{-9} mbar. The gas inlet system was linked to the experimental chamber through a leak valve. A stainless steel needle was used to orient the effusive sample jet perpendicular to both the ion detector and the monochromatized photon beam. The sample pressure in the ionization region was kept at $\sim 6 \times 10^{-6}$ mbar during the data acquisition. The NEXAFS spectra were analyzed with a least-squares curve-fitting routine based on the BAN and BGAUSS programs.^[45,46]

Computational Studies

Ab initio and density functional theory (DFT) calculations were performed to help the analysis of the NEXAFS spectra for both molecules. Kosugi's GSCF3 package, which is highly optimized for calculating core-excited states,^[30] was used. This program is based on the IVO method of Hunt and Goddard^[31] and explicitly includes the core hole in the HF Hamiltonian. Calculations were also done with the StoBe-deMon^[32] method based on the DFT calculations. The nonlocal exchange functional of Becke (BE88)^[47] and the correlation functional of Perdew (PD86)^[47,48] were used. Half of an electron (HCH method) was removed from the 1s orbital to generate the potential used to determine all excited states.^[49]

The molecules used in our calculations were considered as independent molecular units, and the estimated "starting" geometry was taken from neutron and electron diffraction studies.^[50–52] For the geometry optimizations, the DFT-B3LYP method was used as a code in the GAMESS program,^[53] running on an Ubuntu Linux. For these calculations, we used the triple zeta 6-311+G** basis sets.

After the optimization procedure, the vibrational calculations were performed. No imaginary mode was observed. All calculated normal modes were visualized using the graphical Chemcraft^[54] and Molekel 4.3^[55] programs.

The calculations in the GSCF3 package were done on the optimized structures using the Gaussian type extended basis sets of Huzinaga et al.^[56] A high quality basis set was used for the core-excited molecule. A basis set of (311121/21111/1*) was used on the core-excited oxygen ($\zeta_d = 2.704$) and carbon ($\zeta_d = 1.335$) atoms, expanded from (621/41). A basis set of (211121211+1+/51111+/1+1+1*1*) was used on the core excited sulfur atom (polarization = 1*: $\zeta_d = 0.659$ and 0.183, and tight functions = 1+: $\zeta_s = 182.0$, 16.0; $\zeta_p = 33.0$; $\zeta_d = 6.4$, 2.1), expanded from (5321/521). Additional tight functions, denoted by 1+, account for sulfur orbital contraction on core hole creation.^[57] Without these tight basis functions the orbital relaxation energy was not sufficiently taken into account and the excitation and ionization energies were overestimated.

The calculations performed with the StoBe-deMon package used the following basis sets: TZVP (7111/411/1) for oxygen and carbon; TZVP (73111/6111/1) for sulfur; and TZVP (311/1) for hydrogen. The program uses the auxiliary basis sets (N^C -s, N^C -spd; N^{XC} -s, N^{XC} -spd) to fit the density in the Coulomb interaction and to interpolate the exchange-correlation potential over the numerical grid. Specifically, N^C -s is the number of s-type Gaussians used to fit the charge density, N^C -spd is the number of s-, p-, and d- type Gaussians (sharing the same

exponent) used to fit the valence charge density. N^{XC-s} and N^{XC-spd} have similar definitions to N^C-s and N^C-spd but refer to the Gaussians used to fit the exchange and correlation potentials. Thus, the auxiliary basis sets were (5.2;5.2) for oxygen and carbon, (5.4;5.4) for sulfur, and (5.1;5.1) for hydrogen. The IGLO III basis^[58] was used for the core-excited atom. The suite of the basis sets described above was applied to various systems in the literature using the DFT methodology with the StoBe-deMon package.^[32,37]

The procedure adopted in the assignment process, based on theoretical calculations, was performed through the oscillator strength data, establishing a band by band comparison of the experimental intensity with the transitions that present compatible oscillator strengths. The orbitals were visualized with the Molekel 4.3^[55] and the G3PLOT^[30] graphics programs and a population analysis was performed, specifying the contribution of diffuse functions such as Rydberg character (Ryd %) for the DFT results. Thus, simulated spectra were generated from these calculations through a Gaussian line shape for each theoretical excitation, using the SIMILE2^[59] and XRAYSPEC^[32] programs. The full widths at half maximum were set as follows: 1 eV for orbitals of eigenvalue $\varepsilon < 0$ eV, and 10 eV for $\varepsilon > 0$ eV. This corresponds to the estimated experimental resolution for the discrete transitions. The procedure also helps to simulate the shape of the experimental spectra. Considering that the term value (TV) is defined as the difference between the ionization potential (IP) of the originating orbital and the energy of the electronic excitation, the simulated spectra are matched to an experimental scale by setting the zero of the calculated TV scale to the calculated IP.

Results and Discussion

General

Different studies involving the DMSO and the acetone molecules have been done to understand their photophysical and chemical properties.^[9] DMSO and acetone belong to the C_s and C_{2v} symmetry groups, respectively. The main difference between these two molecules is the structural modification caused by the exchange of a carbon atom for a sulfur atom in the carbonyl group, generating the so-called sulfoxide group. The sulfur element has a greater mass than the carbon and also an additional pair of electrons in the valence shell. As a consequence, the $C_2S=O$ skeleton of the DMSO molecule has a pyramidal structure, whereas the $C_2C=O$ skeleton of the acetone molecule has a trigonal structure. Both are represented in Scheme 1. Considering the properties of DMSO and acetone, a comparative study of the Inner Shell on the C1s, O1s, and S2s edges, using the NEXAFS spectroscopy, is very appropriate.

The optimized structures were compared to those from neutron and electron diffraction studies.^[50–52] Table 1 presents the geometric parameters obtained with the B3LYP/6-311+G** method, in comparison to the experimental structure. The differences among the C–C, C–S, C=O, and S=O bonds were correctly described by this method. The symmetry groups for both molecules were also confirmed.

Table 1. Comparison of calculated (B3LYP/6-311+G**) and experimental geometrical parameters (Å, °) for DMSO and acetone.

Geometric parameter (X=C or S)	DMSO		Acetone	
	B3LYP	Exp ^[a]	B3LYP	Exp ^[b]
X–CH ₃ (Å)	1.835	1.807	1.518	1.522
X=O (Å)	1.514	1.482	1.219	1.215
C–H (Å)	1.092	1.092	1.092	1.091
HCH (°)	110.0	111.05	109.9	109.4
CXC (°)	96.6	95.52	116.8	120.0
CXO (°)	106.8	106.65	121.6	120.0
C ₂ X=O (°)	109.8	#	180.0	180.0

[a] Ref. [52]. [b] Refs. [50,51].

The S2p, S2s, C1s, and O1s photoabsorption spectra

Figures 1 and 2 present the O1s and C1s TIY spectra of DMSO and acetone. Figure 3 presents the TIY spectra of the sulfur L-

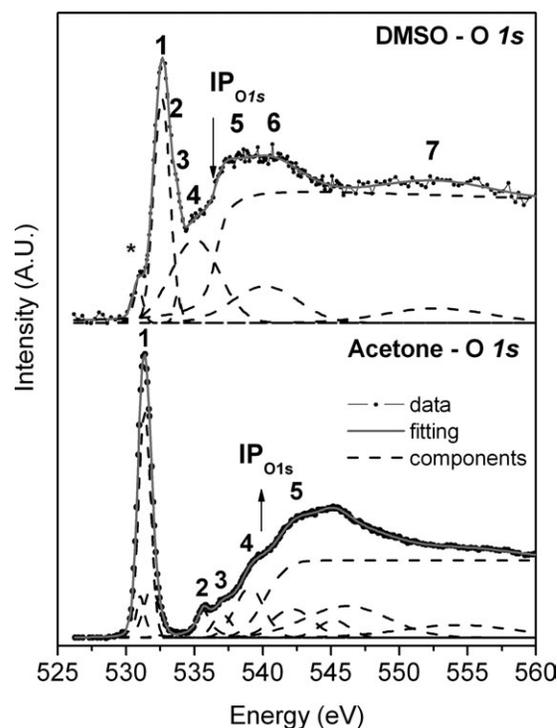


Figure 1. O1s TIY spectra of DMSO and acetone. Fit curve (gray line), experimental data (dots), and the line shapes used to fit the spectra (dashed lines) are shown. The markers indicate the IPs from the literature.^[8,17] (*) see discussion in the text.

shell of DMSO. All spectra were background subtracted and calibrated in energy using literature data.^[8,16,17,20,21] Gaussian, Lorentz, and Arctangent lines were used to fit the experimental data.^[32] The experimental spectra, best fitting, and adjusting line shapes for both DMSO and acetone are shown in Figures 1, 2, and 3. Tables 2 and 3 display the assignments of the DMSO and acetone spectra, respectively, compared to the literature.^[8,16,17,20,21]

The TIY spectra of DMSO and acetone, in Figures 1 and 2, show that the profiles of the main pre-edge structures are comparable. However, the different energy positions and

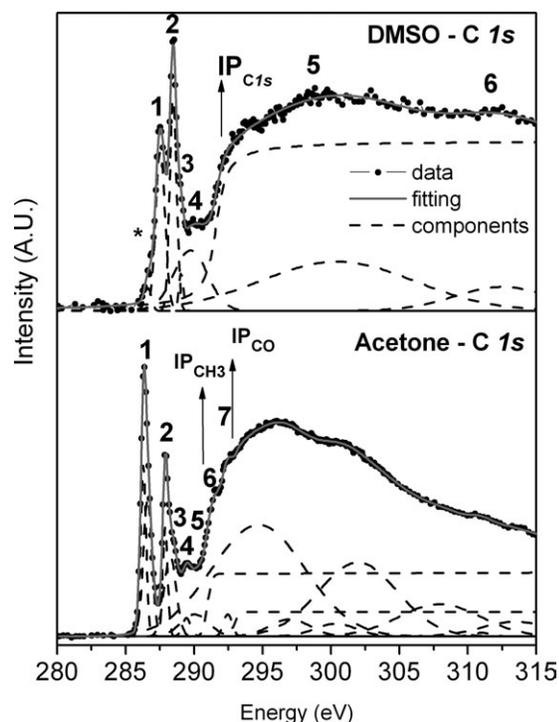


Figure 2. C1s TTY spectra of DMSO and acetone. Fit curve (gray line), experimental data (dots), and the line shapes used to fit the spectra (dashed lines) are shown. The markers indicate the IPs from the literature.^[8,17] (*) see discussion in the text.

intensities of the secondary structures confirm the electronic changes expected when the carbon atom ($2s^22p^2$) is replaced by the sulfur atom ($3s^23p^4$). As noticed in the assignment performed by Sze et al.^[8] and Prince et al.,^[16] through ISEELS and NEXAFS measurements, the main structures were assigned as $C1s/O1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ and $C1s/O1s \rightarrow \pi^*_{S=O}$. For the DMSO molecule, this feature also has a contribution from a $\sigma^*_{S=O}$ orbital, although the ISEELS data assignment did not use optimized calculations for core-excited states.^[8] The O1s and C1s DMSO spectra present structures at 531.04 and 286.67 eV, respectively, as shown by (*) in Figures 1 and 2, but not observed in the ISEELS data. In the S 1s spectrum, the structure at 2472.8 eV might be associated with a contamination or impurity of SO_2 in the DMSO sample, as reported by Sze et al.^[8] The O1s gas phase spectrum of SO_2 shows a structure at 530.56 eV,^[60] suggesting once more that the feature at 531.04 eV might be related to the presence of SO_2 in our DMSO sample. For the DMSO C1s spectrum, the shoulder at 286.67 eV was not assigned. However, the thermal decomposition and photolysis of the DMSO^[9,61] produce species identified as CH_4 , C_2H_4 , and SO_2 . Thus, considering that the main pre-edge structures in the hydrocarbons' C1s spectra are observed between 286 and 288 eV,^[38,39] and we may consider that the 286.67 eV shoulder is a result of these structures. Finally, the structures at 531.04 and 286.67 eV were not observed in the theoretical calculations (see Theoretical Calculations section), supporting the decomposition statement. Figure 3 shows the S2p and S2s

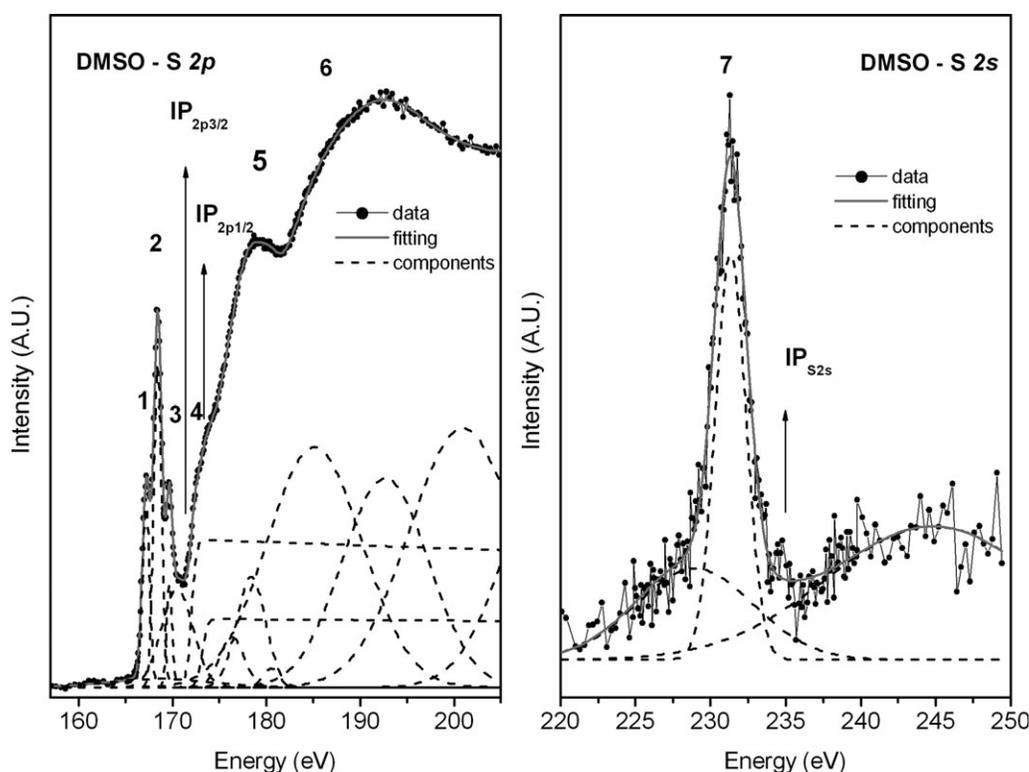


Figure 3. S2p and S2s TTY spectra of DMSO. Fit curve (gray line), experimental data (dots), and the line shapes used to fit the spectra (dashed lines) are shown. The markers indicate the IPs from the literature.^[8]

Table 2. Energies (eV) and assignments proposed for the O1s, C1s, S2s, and S2p spectra of DMSO.

S2s and S2p				C1s				O1s			
#	This work	Ref. 8	Assignment	#	This work	Ref. 8	Assignment	#	This work	Ref. 8	Assignment
1	167.18	167.18	$\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$	*	286.67	–		*	531.04	–	
2	168.41	168.44	4s $\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$	1	287.56	287.43 287.65	$\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$ $\sigma^*_{S=O}$ 4s	1	532.66	532.66	$\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$ $\sigma^*_{S=O}$
3	169.66	169.62	4p/4s	2	288.47	288.47	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-H}$	2	533.21	533.11	4s
IP S _{2p3/2}	#	171.91	∞	3	289.06	289.01	4p	3	533.89	533.91	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-H}$
4	172.75	172.63	7s,6d	4	289.77	289.87	5p	4	534.99	535.06	5s,4d
IP S _{2p1/2}	#	173.21	∞	IP C _{1s}	#	291.29	∞	IP O _{1s}	#	536.67	∞
5	178.03	178.3	S3d resonance	5	300.56	297.7	S3d resonance or shake up	5	538.21	536.8	S3d resonance or shake up
6	188.75	189.4	S3d resonance	6	312.56	#		6	541.25	540.7	S3d resonance or shake up
7	231.65	231.33	$\sigma^*_{C-S} + \pi^*_{S=O}$ σ^*_{S-O}					7	553.68	556.1	S3d resonance or shake up
IP S _{2s}	#	236.2	∞								

[a] Calibration: Ref. [8].

Table 3. Energies (eV) and assignments proposed for the O1s and C1s spectra of acetone.

C1s					O1s				
#	This work	Ref. 16	Ref. 17	Assignment	#	This work	Ref. 16	Ref. 17	Assignment
1	286.44	286.44	286.8	$\pi^*_{C=O}$	1	531.38	531.38	531.3	π^*
2	287.95	287.44	288.37	3s(CH ₃)	2	535.63	535.60	535.7	3p
3	288.32	288.21	289.0	3p(CH ₃)	3	537.04	536.94	537.6	4p
4	289.52	289.66	289.98	4p(CH ₃)	4	–	537.6	–	Higher Rydberg States
5	290.21	290.05	290.53	5s(CH ₃)	IP O _{1s}	#	537.90	537.91	∞
IP C _{1s} (CH ₃)	#	290.90	291.08	∞	5	542.07	543.1 ± 0.4	542.8	Double excitation
6	291.50	291.53	291.9						
7	292.40	292.45	292.6	4p(CO)					
IP C _{1s} (C=O)	#	293.50	293.71	∞					

[a] Calibration: Ref. [16].

Table 4. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, character for selected transitions, and assignment for the O1s NEXAFS spectrum of DMSO with HCH method.

MO	O1s				Ryd (%)							Assignment
	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%S	%CH ₃	s	p	d	
(LUMO)	537.522	533.787	–3.735	0.011811	4.286	93	6	0	9	2	21	$\sigma^*_{S=O}$
(LUMO+1)	537.522	534.203	–3.319	0.004023	4.963	37	29	17	0	3	14	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+2)	537.522	534.973	–2.549	0.000711	7.555	79	5	8	34	7	16	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3} + \text{Ryd } s \text{ O}$
(LUMO+3)	537.522	535.117	–2.405	0.003157	7.366	78	11	6	31	5	20	$\sigma^*_{S-CH_3} + \sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s+d \text{ O}$
(LUMO+4)	537.522	535.937	–1.585	0.000037	9.296	71	1	14	36	11	6	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s \text{ O}$
(LUMO+5)	537.522	536.105	–1.417	0.000025	9.705	45	10	23	0	10	25	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } d \text{ O}$
(LUMO+6)	537.522	536.169	–1.353	0.000132	9.063	80	0	10	46	14	5	Ryd $s \text{ O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+7)	537.522	536.736	–0.786	0.001019	13.331	83	2	8	51	12	8	Ryd $s \text{ O} + \pi^*_{S=O}$
(LUMO+8)	537.522	536.790	–0.733	0.000101	14.235	85	0	8	61	10	9	Ryd $s \text{ O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+9)	537.522	536.815	–0.707	0.000040	11.538	62	1	19	0	28	23	Ryd $p+d \text{ O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+10)	537.522	536.932	–0.590	0.000022	13.263	43	0	28	0	13	14	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } p+d \text{ O}$
(LUMO+74)	537.522	542.136	4.614	0.001545	10.368							$\sigma^*_{S=O}$
(LUMO+87)	537.522	544.628	7.106	0.002927	11.328							$\pi^*_{S=O}$
(LUMO+102)	537.522	549.861	12.339	0.001806	10.161							$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{S-C}$
(LUMO+116)	537.522	557.039	19.517	0.004434	8.310							$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{S-C}$

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

[b] The Stobe package presents values of (size)², but to facilitate the comparison with results of GSCF3 package, the values are tabulated as [(size)²]^{0.5}.

Table 5. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, character for selected transitions, and assignment for the C1s (methyl) NEXAFS spectrum of DMSO with HCH method.

MO	IP (eV)	Energy (eV)	C1s (CH ₃)						Ryd (%)			Assignment
			TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%S	%CH ₃	s	p	d	
(LUMO)	292.143	288.609	-3.533	0.009568	4.468	0	6	91	7	13	47	$\sigma^*_{S-CH_3} + \text{Ryd } d$ C
(LUMO+1)	292.143	289.157	-2.986	0.002356	5.153	1	2	95	11	19	11	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+2)	292.143	289.309	-2.834	0.002482	5.351	1	2	88	11	18	17	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S=O}$
(LUMO+3)	292.143	289.761	-2.382	0.001801	5.987	0	2	94	8	11	11	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S-C}$
(LUMO+4)	292.143	290.283	-1.860	0.006912	6.816	0	1	93	5	13	12	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+5)	292.143	290.369	-1.774	0.007064	6.699	0	0	95	22	4	5	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s$ C
(LUMO+6)	292.143	290.645	-1.497	0.003240	9.391	0	0	98	15	7	3	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+7)	292.143	291.142	-1.001	0.002149	9.265	0	1	98	13	8	7	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+8)	292.143	291.213	-0.930	0.000602	12.298	0	0	95	27	12	9	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s$ C
(LUMO+9)	292.143	291.302	-0.840	0.000721	10.440	0	0	95	11	5	4	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+10)	292.143	291.358	-0.785	0.000322	11.063	0	0	90	22	7	3	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s$ C
(LUMO+86)	292.143	299.508	7.366	0.006724	11.871							$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+102)	292.143	304.768	12.626	0.009951	10.335							$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+113)	292.143	309.837	17.695	0.004176	6.793							$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S-C}$

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

[b] The Stobe package presents values of (size)², but to facilitate the comparison with results of GSCF3 package, the values are tabulated as [(size)²]^{0.5}.

NEXAFS spectra for DMSO. They are very similar to the ISEELS spectra.

Theoretical calculations

The principal theoretical results, obtained with HCH and IVO methods, for the analysis of the O1s, C1s, and S2s transitions of DMSO and acetone molecules, are presented in Tables 4–10. The theoretical results from the HF method, with no diffuse functions, confirm the transitions to orbitals with valence character, obtained using the DFT method. The simulated spectra of the DMSO, using the DFT and the HF results, are presented in Figure 4. The simulated spectra for the acetone are presented in Figure 5. Also, through Figures 6 and 7, the pre-edge transitions are represented for all methods used in

this work, especially for the higher oscillator strength transitions; the orbital representations are also shown. The DFT orbital representations of DMSO and acetone molecules are presented as supporting material in Figures 1S to 2S, respectively. Also, the complete HCH theoretical results, obtained with DFT method with diffuse function, are described in Tables 1S to 6S in supporting information.

The results obtained with the IVO and HCH methods show the correlation between the Rydberg and the valence characteristics of the orbitals. This is very useful to correctly interpret the NEXAFS spectra.^[38–41] The Rydberg or valence character can be inferred by examining the size of the calculated orbitals and the energy difference between the excited states of the singlet and the triplet core, ΔE_{S-T} , for a particular transition. Rydberg orbitals usually have a larger radius than the valence

Table 6. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, character for selected transitions, and assignment for the S2s NEXAFS spectrum of DMSO with HCH method.

MO	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	S2s					Ryd (%)			Assignment
				Oscillator Strength	Size (Å)	%O	%S	%CH ₃	s	p	d	
(LUMO)	225.132	220.967	-4.165	0.007454	3.181	1	99	0	1	1	50	$\sigma^*_{S=O}$
(LUMO+1)	225.132	221.070	-4.062	0.009524	3.495	1	86	6	0	37	14	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+2)	225.132	222.059	-3.074	0.004169	4.213	0	95	2	32	31	9	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+3)	225.132	222.538	-2.595	0.000824	7.188	0	88	6	63	8	5	Ryd <i>s</i> S + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+4)	225.132	223.483	-1.649	0.000218	8.187	0	75	13	3	7	31	$\sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } d$ S
(LUMO+5)	225.132	223.576	-1.557	0.000813	8.659	0	77	12	8	45	23	Ryd <i>p</i> + <i>d</i> S + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+6)	225.132	223.636	-1.496	0.000089	7.952	0	51	25	34	15	34	Ryd <i>s</i> + <i>d</i> S + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+7)	225.132	224.245	-0.888	0.000910	9.230	0	71	15	6	3	7	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+8)	225.132	224.276	-0.856	0.000352	9.969	0	51	25	33	9	7	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s$ S
(LUMO+9)	225.132	224.357	-0.775	0.000024	14.655	0	71	15	23	27	31	Ryd <i>s</i> + <i>p</i> + <i>d</i> S
(LUMO+10)	225.132	224.453	-0.680	0.000002	12.093	0	63	18	18	15	30	Ryd <i>d</i> S
(LUMO+76)	225.132	230.007	4.875	0.002082	13.178							$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+86)	225.132	232.227	8.666	0.001523	12.574							$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+98)	225.132	236.194	11.062	0.001767	10.146							σ^*_{S-C}
(LUMO+123)	225.132	245.948	20.816	0.003785	4.562							$\sigma^*_{S=O}$

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

[b] The Stobe package presents values of (size)², but to facilitate the comparison with results of GSCF3 package, the values are tabulated as [(size)²]^{0.5}.

Table 7. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, orbital size, character for selected transitions, and assignment for the O1s, C1s (methyl), and S2s NEXAFS spectra of DMSO with GSCF3.

O1s									
MO	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%S	%CH ₃	Assignment
(LUMO)	535.423	534.177	-1.246	0.002612	1.895	1	45	27	$\sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+1)	535.423	534.247	-1.176	0.027496	1.599	19	64	8	$\sigma^*_{S=O}$
(LUMO+2)	535.423	534.642	-0.781	0.001582	1.928	4	60	18	$\sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+6)	535.423	541.834	6.411	0.002605	2.397	2	0	49	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+13)	535.423	545.149	9.726	0.002326	2.215	3	11	43	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+16)	535.423	551.105	15.682	0.015814	2.254	52	6	21	$\pi^*_{S=O}$
C1s (CH ₃)									
(LUMO)	292.374	290.128	-2.246	0.012910	1.626	5	69	24	$\sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+1)	292.374	292.046	-0.328	0.000218	1.942	2	55	41	$\sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+3)	292.374	294.857	2.483	0.025895	2.482	1	2	65	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+6)	292.374	297.125	4.751	0.002685	2.378	2	3	59	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+14)	292.374	305.706	13.332	0.001857	2.496	0	2	56	$\sigma^*_{CH_3}$
S2s									
(LUMO)	237.121	234.172	-2.949	0.017192	1.883	3	39	29	$\sigma^*_{S-CH_3} + \pi^*_{S=O}$
(LUMO+1)	237.121	234.475	-2.646	0.014192	1.784	10	58	16	$\sigma^*_{S=O}$
(LUMO+2)	237.121	236.041	-1.080	0.004310	2.184	4	57	19	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+4)	237.121	239.897	2.776	0.006155	2.138	0	65	18	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+5)	237.121	240.376	3.255	0.004674	2.025	4	65	15	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+7)	237.121	241.628	4.507	0.002145	2.201	2	53	22	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+10)	237.121	242.511	5.390	0.002179	2.234	25	43	16	$\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{C-C}$
(LUMO+15)	237.121	245.516	8.395	0.005599	2.097	8	54	19	$\sigma^*_{S-CH_3} + \sigma^*_{S=O}$
(LUMO+16)	237.121	247.005	9.884	0.003278	2.013	23	53	12	$\sigma^*_{S-CH_3} + \sigma^*_{S=O}$
(LUMO+22)	237.121	254.228	17.107	0.004117	1.955	0	36	32	$\sigma^*_{S-CH_3}$
(LUMO+26)	237.121	261.248	24.127	0.003436	2.060	11	60	14	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

orbitals (e.g., about 3Å greater in small molecules^[41]). Recently, these methods have been used to characterize the degree of Rydberg-valence mixing in the NEXAFS spectra of gaseous and condensed alkanes and amino acids.^[38-41] In this study, we only evaluated the size of the orbitals to perform a population analysis.

DMSO

HCH Method. The results obtained for the O1s, C1s, and S2s edges, using the HCH with the DFT method are introduced in Tables 4-6. For the O1s edge, the structures labeled as **1** (532.7 eV), **2** (533.2 eV), **3** (533.9 eV), **4** (535.0 eV), **5** (538.2 eV), **6** (541.2 eV), and **7** (553.7 eV) of the DMSO spectrum in

Table 8. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, character for selected transitions, and assignment for the O1s NEXAFS spectrum of acetone with HCH method.

O1s										Ryd O (%)			Assignment
MO	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%C	%CH ₃	s	p	d		
(LUMO)	538.727	532.660	-6.067	0.015701	3.512	56	33	5	0	36	5	Ryd p O + $\pi^*_{C=O} + \sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+1)	538.727	536.126	-2.601	0.000089	7.670	77	3	10	31	30	13	Ryd s+p O + $\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+2)	538.727	537.147	-1.580	0.000422	9.335	34	5	31	0	10	16	$\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+3)	538.727	537.316	-1.411	0.000327	9.497	23	1	38	0	13	7	$\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+4)	538.727	537.404	-1.323	0.000197	9.579	83	2	7	54	19	7	Ryd s O	
(LUMO+5)	538.727	537.564	-1.163	0.000395	8.972	73	2	12	46	14	5	Ryd s O + $\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+6)	538.727	537.968	-0.759	0.000005	10.226	35	2	31	0	16	10	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{C-C}$	
(LUMO+7)	538.727	538.021	-0.705	0.000129	15.075	87	1	6	64	10	9	Ryd s O + $\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+8)	538.727	538.090	-0.637	0.000124	10.635	24	5	35	0	14	9	$\pi^*_{C-C} + \pi^*_{C=O}$	
(LUMO+9)	538.727	538.118	-0.609	0.000001	14.172	57	0	21	31	16	8	Ryd s+p O + $\sigma^*_{CH_3}$	
(LUMO+10)	538.727	538.191	-0.536	0.000246	12.603	88	2	5	50	27	7	Ryd s+p O + π^*_{C-C}	
(LUMO+11)	538.727	538.263	-0.464	0.00008	22.360	98	0	1	0	94	3	Ryd p O	
(LUMO+12)	538.727	538.275	-0.452	0.000071	22.952	100	0	0	0	92	7	Ryd p O	
(LUMO+13)	538.727	538.304	-0.423	0.000036	23.705	100	0	0	1	85	12	Ryd p O	
(LUMO+14)	538.727	538.360	-0.367	0.000643	19.987	98	1	1	29	14	51	Ryd d+s O	
(LUMO+75)	538.727	543.328	4.602	0.002889	14.118							$\sigma^*_{C=O}$	
(LUMO+89)	538.727	546.496	7.769	0.004192	7.838							$\pi^*_{C=O}$	
(LUMO+94)	538.727	547.568	8.842	0.002542	9.153							$\sigma^*_{C=O}$	

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

[b] The Stobe package presents values of (size)², but to facilitate the comparison with results of GSCF3 package, the values are tabulated as [(size)²]^{0.5}.

Table 9. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, character for selected transitions, and assignment for the C1s (carbonyl) NEXAFS spectrum of acetone with HCH method.

C1s (C=O)									Ryd C (%)			Assignment
MO	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%C	%CH ₃	s	p	d	
(LUMO)	294.649	288.210	-6.439	0.031815	2.673	10	84	3	0	18	16	$\pi^*_{C=O}$
(LUMO+1)	294.649	292.017	-2.632	0.000018	6.607	0	83	8	58	7	2	Ryd s C + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+2)	294.649	293.013	-1.635	0.000806	8.608	0	67	16	0	18	18	σ^*_{C-C} + $\sigma^*_{CH_3}$ + Ryd p+d C
(LUMO+3)	294.649	293.226	-1.423	0.000113	8.661	0	59	21	0	23	8	Ryd p C
(LUMO+4)	294.649	293.337	-1.312	0.000823	8.892	0	84	8	46	4	8	Ryd s C
(LUMO+5)	294.649	293.377	-1.271	0.001350	8.343	0	80	10	39	3	17	Ryd s+d C + σ^*_{C-C} + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+6)	294.649	293.802	-0.847	0.001689	9.616	0	43	29	0	10	16	$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C}
(LUMO+7)	294.649	293.856	-0.792	0.000327	8.052	0	76	12	60	8	3	Ryd s + $\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C}
(LUMO+8)	294.649	293.968	-0.680	0.000631	11.089	0	24	38	0	9	10	$\sigma^*_{CH_3}$ + π^*_{C-C}
(LUMO+65)	294.649	297.444	2.796	0.007080	14.454							$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C}
(LUMO+83)	294.649	301.452	6.803	0.010749	11.316							$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C}
(LUMO+88)	294.649	302.598	8.084	0.015848	8.963							$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C} + $\pi^*_{C=O}$
C1s (CH ₃)									Ryd CH3 (%)			Assignment
MO	IP (eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%C	%CH ₃	s	p	d	
(LUMO)	292.162	287.304	-4.858	0.000002	4.089	7	9	81	0	6	13	$\pi^*_{C=O}$
(LUMO+1)	292.162	289.158	-3.005	0.001951	5.645	0	2	93	42	2	1	Ryd s C + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+2)	292.162	290.369	-1.794	0.003560	7.347	0	2	81	4	18	9	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+3)	292.162	290.412	-1.751	0.008079	6.834	1	3	89	1	14	6	π^*_{C-C} + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+4)	292.162	290.664	-1.498	0.005521	8.058	0	1	95	8	8	4	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+5)	292.162	290.832	-1.331	0.000449	8.416	0	0	98	34	7	2	Ryd s C
(LUMO+6)	292.162	291.099	-1.064	0.003254	8.381	0	9	87	33	12	9	Ryd s C
(LUMO+7)	292.162	291.304	-0.858	0.002998	10.258	0	0	96	1	9	2	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+8)	292.162	291.403	-0.760	0.000227	13.747	0	2	89	53	15	4	Ryd s C
(LUMO+9)	292.162	291.420	-0.742	0.000428	11.415	0	0	86	0	13	3	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+49)	292.162	293.448	1.285	0.001645	19.890							$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C} + $\sigma^*_{C=O}$
(LUMO+60)	292.162	294.514	2.351	0.002653	18.114							$\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C} + $\sigma^*_{C=O}$
(LUMO+74)	292.162	296.877	4.715	0.003767	12.985							$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+89)	292.162	300.440	8.278	0.005146	9.993							$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+102)	292.162	305.494	13.331	0.008327	10.137							$\sigma^*_{CH_3}$

[a] Italic bold data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

[b] The Stobe package presents values of (size)², but to facilitate the comparison with results of GSCF3 package, the values are tabulated as [(size)²]^{0.5}.

Figure 1 are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 4, that is, 533.8, 534.2, 535.1, 536.7, 542.1, 544.6, and 557.0 eV, respectively. The most intense transitions below the IP are assigned as LUMO ($\sigma^*_{S=O}$), LUMO+1 ($\pi^*_{S=O}$ + $\sigma^*_{S-CH_3}$), and LUMO+3 ($\sigma^*_{S-CH_3}$ + $\sigma^*_{CH_3}$ + Ryd s+d O) orbitals. The DFT theoretical data did not show an

Table 10. Ionization potential (IP), transition energies, term values (TV), oscillator strengths, orbital size, character for selected transitions, and assignment for the O1s, C1s (carbonyl), and C1s (methyl) NEXAFS spectrum of acetone with GSCF3.

O1s									
MO	IP(eV)	Energy (eV)	TV (eV)	Oscillator strength	Size (Å)	%O	%C	%CH ₃	Assignment
(LUMO)	537.393	532.110	-5.283	0.017006	1.409	11	68	10	$\pi^*_{C=O}$
(LUMO+10)	537.393	545.328	7.935	0.001585	2.129	7	30	31	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+13)	537.393	547.983	10.590	0.005131	1.957	2	11	43	σ^*_{C-C}
(LUMO+14)	537.393	548.053	10.660	0.006896	1.925	6	35	29	σ^*_{C-C} + $\sigma^*_{CH_3}$
C1s (C=O)									
(LUMO)	294.809	289.253	-5.556	0.063915	1.482	49	38	7	$\pi^*_{C=O}$
(LUMO+2)	294.809	296.499	1.690	0.009325	2.763	1	29	35	$\pi^*_{C=O}$ + $\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+5)	294.809	299.879	5.070	0.011638	1.927	1	82	8	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+16)	294.809	306.685	11.876	0.028779	1.968	23	58	9	$\pi^*_{C=O}$ + $\sigma^*_{CH_3}$
C1s (CH ₃)									
(LUMO)	292.008	289.344	-2.664	0.000090	1.545	30	50	13	$\pi^*_{C=O}$
(LUMO+2)	292.008	293.633	1.625	0.016030	2.408	1	49	14	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+3)	292.008	294.261	2.253	0.027350	2.299	1	2	93	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+8)	292.008	298.266	6.258	0.015930	1.890	6	22	43	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+13)	292.008	301.683	9.675	0.003550	2.079	5	40	28	$\sigma^*_{CH_3}$
(LUMO+16)	292.008	306.248	14.24	0.002490	2.270	1	44	32	$\sigma^*_{CH_3}$

[a] Italic data represent the orbitals involved in the transitions of larger intensity below the IP values.

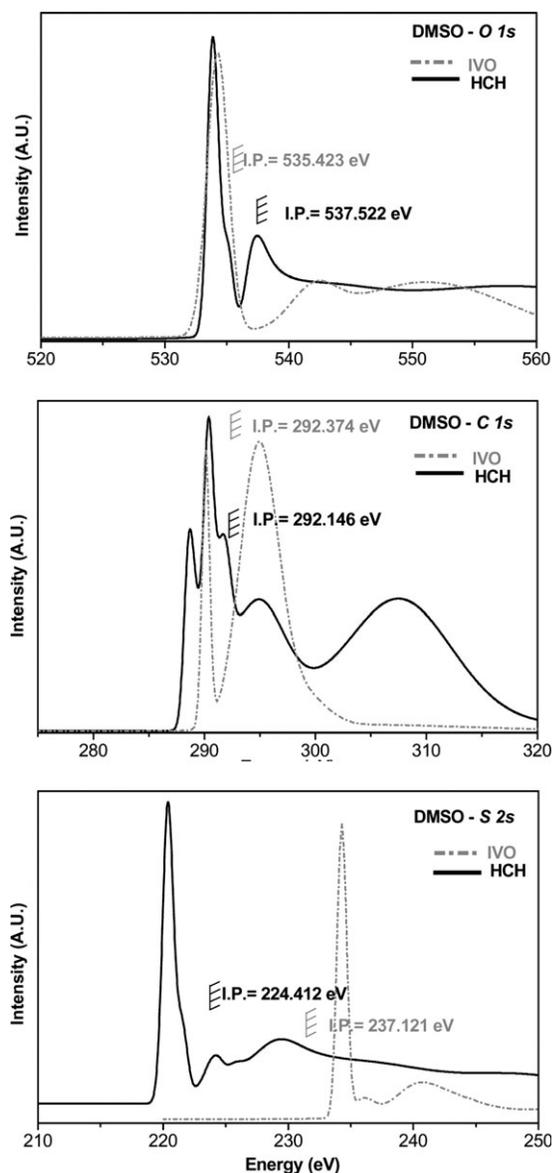


Figure 4. Simulated O1s, C1s, and S2s spectra of DMSO predicted by the HCH and IVO methods.

appropriate assignment for the 531.04 eV structure, as it was derived from the DMSO degradation and was not calculated.

The calculated IP_{O1s} differs 0.8 eV from the experimental value. The transitions above the IP are also related to the $\pi^*_{S=O}$, $\sigma^*_{S=O}$ and σ^*_{S-C} orbitals. This assignment was performed observing the shape of the orbitals. Because of the low accuracy, the theoretical results above the IP value are usually considered qualitative.^[62]

The C1s edge of the DMSO spectrum in Figure 2 presents the following structures: **1** (287.6 eV), **2** (288.5 eV), **3** (289.1 eV), **4** (289.8 eV), **5** (300.6 eV), and **6** (312.6 eV). They are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 5, that is, 288.6, 289.3, 290.4, 291.2, 299.5, and 309.8 eV. The most intense transitions located below the IP are assigned as LUMO ($\sigma^*_{S-CH_3}$ + Ryd d C), LUMO+2 ($\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S=O}$), LUMO+4 ($\sigma^*_{CH_3}$), LUMO+5 ($\sigma^*_{CH_3}$ + Ryd s C), LUMO+6 and LUMO+7 $\sigma^*_{CH_3}$ orbitals. The calculated

IP_{C1s} value presents a 0.1 eV deviation, when compared with the experimental value. The assignments of the transitions above the IP energy are also qualitatively related to the $\sigma^*_{CH_3}$ and σ^*_{S-C} orbitals, from analysis of the shape of the orbitals. The DFT theoretical data did not show an appropriate assignment for the structure at 286.67 eV.

Finally, the S2s spectrum of DMSO in Figure 3 presents a set of structures centered at 231.7 eV, compatible with the calculated oscillator strength and with the values described in Table 6, that is, 221.0, 221.1, and 222.0 eV. These transitions, located below IP and with greater oscillator strength, are assigned as LUMO ($\sigma^*_{S=O}$), LUMO+1 ($\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3}$), LUMO+2 ($\sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$) orbitals. There is a large discrepancy between the theoretical and experimental results for the energy values. This is mainly due to the large variation in the calculated IP_{S2s} of around 11.08 eV. Several unsuccessful attempts, using other basis sets and density functionals, were made to improve this result.

There are some discrepancies between the HCH data presented in this section and the assignments displayed in Table 2, partially justified by the different methodologies applied to both works. Sze et al.^[8] assignments were based on molecular orbital calculations obtained with minimal basis sets (STO-3G), without considering the effect of core relaxation and the oscillator strength calculations for the transitions presented in the ISEELS.^[8]

IVO Method. The results using the IVO with the HF method, for the O1s, C1s, and S2s edges, are introduced in Table 7. For the O1s spectrum of DMSO, presented in Figure 1, the structures labeled as **1** (532.7 eV), **2** (533.2 eV), **3** (533.9 eV), **5** (538.2 eV), **6** (541.2 eV), and **7** (553.7 eV) are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 7, that is, 534.2, 534.2, 534.6, 541.8, 545.1, and 551.1 eV, respectively. The transitions below the IP are assigned as LUMO+1 ($\sigma^*_{S=O}$), LUMO ($\sigma^*_{S-CH_3}$), and LUMO+2 ($\sigma^*_{S-CH_3}$) orbitals. The calculated IP_{O1s} value differs 1.2 eV from the experimental value. The assignments of the transitions above the IP energy are also qualitatively related to the $\sigma^*_{CH_3}$ and $\pi^*_{S=O}$ orbitals, based on the analysis of the shape of the orbitals. Evaluating these results, we noticed that the transitions described with predominantly valence characteristics were consistent with the results obtained by the HCH method. However, the effect of the Rydberg-valence mixing is not described due to the absence of the diffuse functions.

The C1s spectrum of DMSO, presented in Figure 2, shows the following structures: **1** (287.6 eV), **2** (288.5 eV), **5** (300.6 eV), and **6** (312.6 eV). These are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 7, that is, 290.1, 292.0, 294.8, and 305.7 eV. The transitions located below the IP are assigned as LUMO ($\sigma^*_{S-CH_3}$) and LUMO+1 ($\sigma^*_{S-CH_3}$). The calculated IP_{C1s} value differs 1.1 eV from the experimental value. The transitions above the IP are also related to the $\pi^*_{CH_3}$ orbitals.

The S2s spectrum of the DMSO in Figure 3 presents a set of structures centered at 231.7 eV, compatible with the calculated oscillator strength and with the values described in Table 7,

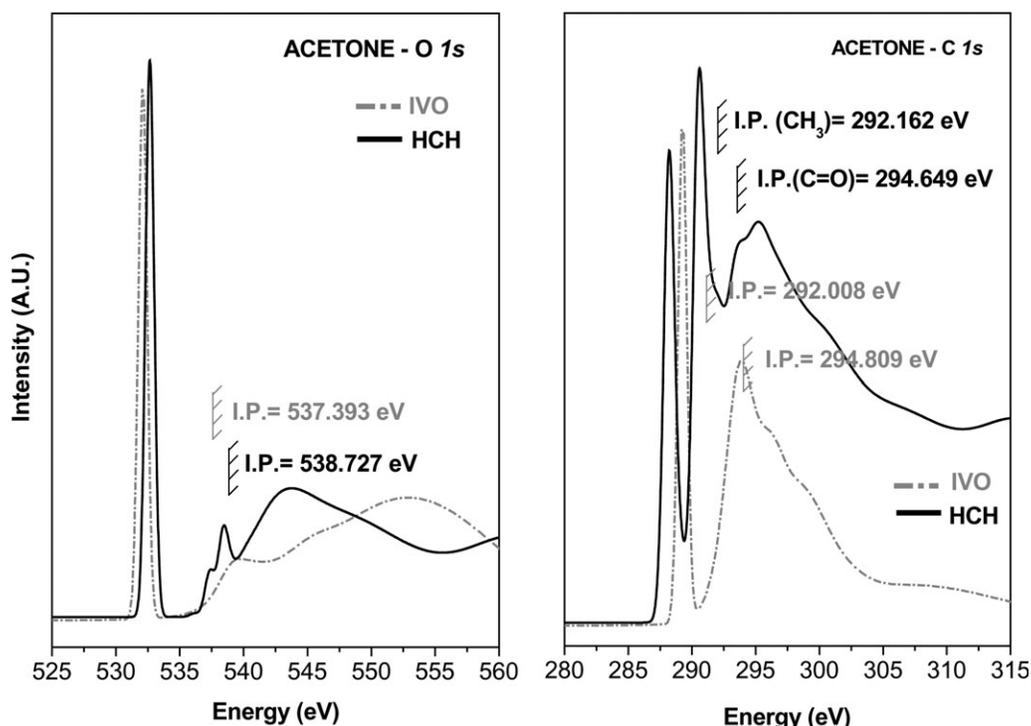


Figure 5. Simulated O1s and C1s spectra of acetone predicted by the HCH and IVO methods.

that is, 234.2, 234.5, and 236.0 eV. The values obtained with the HF orbitals provided an $IP_{S_{2s}}$ that differs 0.9 eV from the experimental value. Thus, the set of structures was represented by 234.2 and 234.5 eV transitions, described by the LUMO ($\sigma^*_{S-CH_3} + \pi^*_{S=O}$) and the LUMO+1 ($\sigma^*_{S=O}$) orbitals.

Figures 4 and 6 summarize the results for the three edges. The results obtained without diffuse functions, but using the GSCF3 package with the HF method, minimize the number of transitions, indicating that the use of diffuse functions is essential to characterize the spectra of these compounds, especially

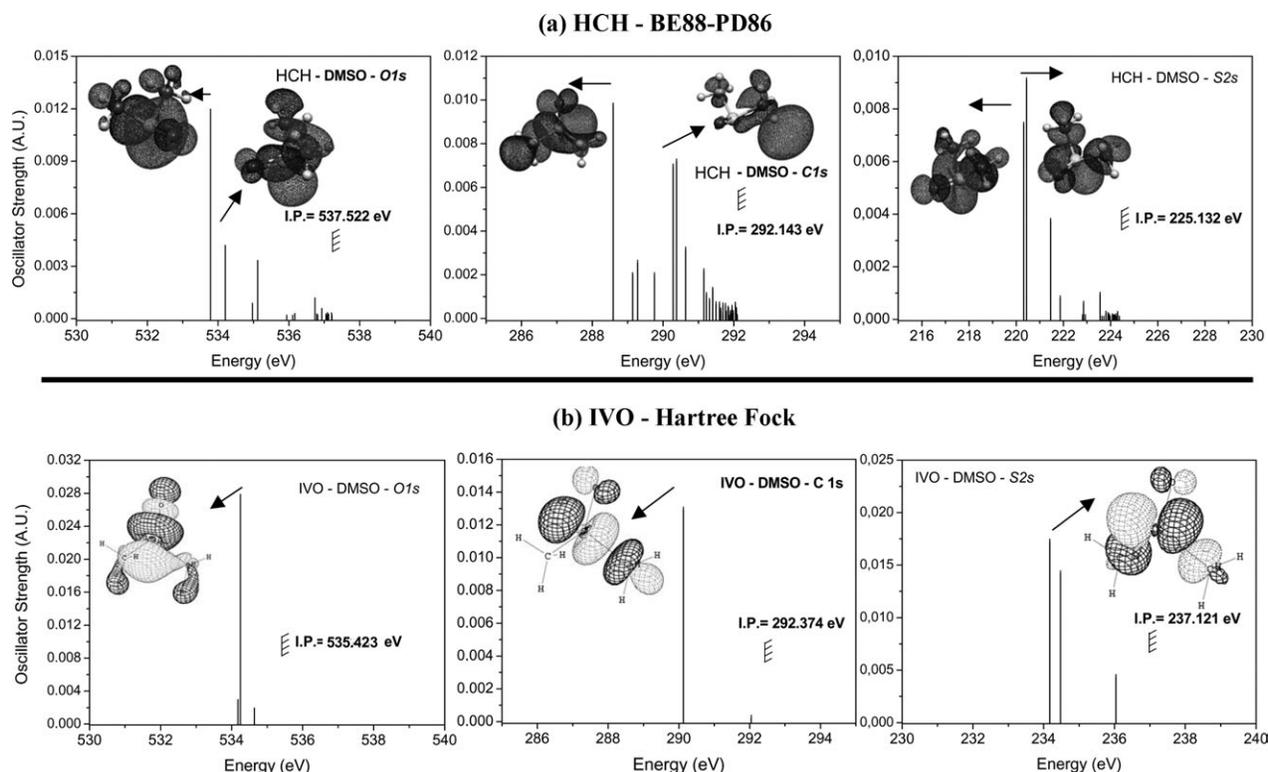


Figure 6. DMSO Oscillator Strength below the IP value predicted by the (a) HCH and (b) IVO methods.

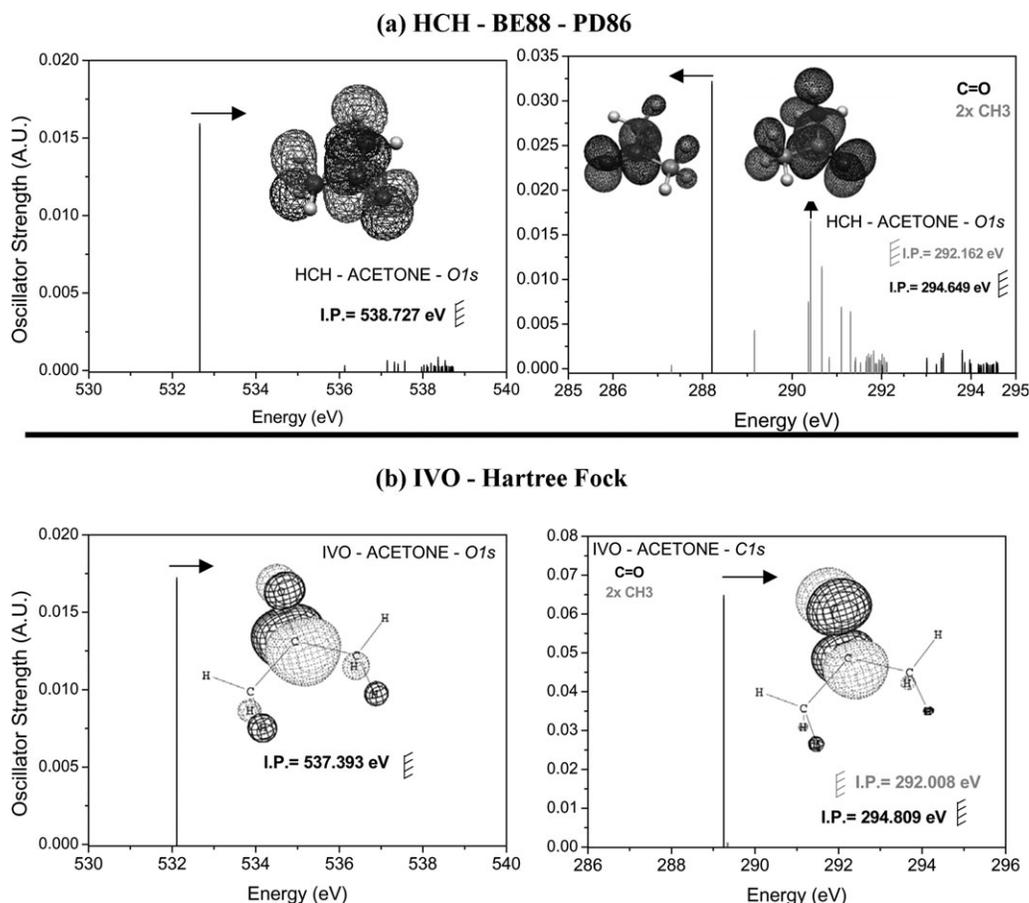


Figure 7. Acetone Oscillator Strength below the IP value predicted by the (a) HCH and (b) IVO methods.

the effect of the Rydberg-valence mixing. Even though, the main transitions below the IP were compatible with the experimental results. The transitions above the IP were different for the DFT calculations, confirming that the assignment for this region of the spectra is very difficult.

Acetone

HCH Method. The results evaluated for acetone at the O1s and C1s edges, using the HCH with the DFT method, are introduced in Tables 8 and 9. The O1s edge structures, labeled as **1** (531.4 eV), **2** (535.6 eV), **3** (537.0 eV), **4** (537.6 eV), and **5** (542.1 eV) in Figure 1, are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 8, that is, 532.6, 537.1, 537.5, 538.3, and 543.3 eV, respectively. The most intense transitions located below the IP are assigned as LUMO (Ryd p O + $\pi^*_{C=O}$ + $\sigma^*_{CH_3}$), LUMO+2 ($\sigma^*_{CH_3}$), LUMO+5 (Ryd s O + $\sigma^*_{CH_3}$), and LUMO+14 (Ryd d+s O) orbitals.

The calculated IP_{O1s} value differs 0.8 eV from the experimental value. The transitions above the IP are also qualitatively related to the $\sigma^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}$ and $\sigma^*_{CH_3}$ orbitals.

The acetone C1s edge presents the structures divided into two chemical environments, methyl (CH_3) and carbonyl (CO), labeled as **1** (286.4 eV-CO), **2** (287.9 eV- CH_3), **3** (288.3 eV- CH_3), **4** (289.5 eV- CH_3), **5** (290.2 eV- CH_3), **6** (291.5 eV-CO), and **7** (292.4 eV-CO), as shown in Figure 2. These data are compatible with

the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 9, that is, 288.2, 289.1, 290.4, 291.1, 291.3, 293.8, and 294.0 eV. The major transitions below the IP are assigned as LUMO ($\pi^*_{C=O}$), LUMO+6 ($\sigma^*_{CH_3}$ + σ^*_{C-C}), and LUMO+8 ($\sigma^*_{CH_3}$ + π^*_{C-C}) orbitals for the carbonyl. For the methyl, they are assigned as LUMO+1 (Ryd s C + $\sigma^*_{CH_3}$), LUMO+3 (π^*_{C-C} + $\sigma^*_{CH_3}$), LUMO+6 (Ryd s C) and LUMO+7 ($\sigma^*_{CH_3}$).

The calculated IP_{C1s} value presents a deviation of 0.6 eV for methyl and 1.1 eV for carbonyl, when compared with the experimental value. The transitions above the IP are also qualitatively related to the $\sigma^*_{CH_3}$, σ^*_{C-C} , and $\sigma^*_{C=O}$ orbitals.

The discrepancies between the HCH data presented in this section and the assignments displayed in Table 3 are partially justified by the different methodologies applied to both works. Prince et al.^[16] assignments were based on the quantum defect analysis, using static exchange calculations, ‘calibrated’ with self-consistent field (SCF) and multiconfigurational SCF.

IVO Method The results obtained for the O1s and C1s edges, using the IVO with the HF method, are displayed in Table 10. The O1s edge structures, labeled as **1** (531.4 eV) and **5** (542.1 eV) in Figure 1, are compatible with the calculated oscillator strengths and with the values described in Table 10, that is, 532.1 and 545.3 eV, respectively. There is only one transition located below the IP value, assigned as a LUMO ($\pi^*_{C=O}$) orbital. The calculated IP_{O1s} value differs 0.5 eV from the

Table 11. Principal assignments proposed for the O1s, C1s, S2s, and S2p spectra of DMSO and acetone.

DMSO								
C1s			O1s			S2s		
#	This work	Assignment	#	This work	Assignment	#	This work	Assignment
1	287.56	$\sigma^*_{S-CH_3} + \text{Ryd } d \text{ C}$	1	532.66	$\sigma^*_{S=O}$	1	231.65	$\sigma^*_{S=O} \pi^*_{S=O} + \sigma^*_{CH_3} \sigma^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$
2	288.47	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{S=O}$	2	533.21	$\pi^*_{S=O} + \sigma^*_{S-CH_3}$			
3	289.06	+ Ryd s C	3	533.89	$\sigma^*_{S-CH_3} + \sigma^*_{CH_3} + \text{Ryd } s+d \text{ O}$			
4	289.77	$\sigma^*_{CH_3}$	4	534.99	Ryd s O + $\sigma^*_{S-CH_3}$			
Acetone								
1(C=O)	286.44	$\pi^*_{C=O}$	1	531.38	Ryd p O + $\pi^*_{C=O} + \sigma^*_{CH_3}$			
2(CH ₃)	287.95	Ryd s C + $\sigma^*_{CH_3}$	2	535.63	$\sigma^*_{CH_3}$			
3(CH ₃)	288.32	$\pi^*_{C-C} + \sigma^*_{CH_3}$	3	537.04	Ryd s O + $\sigma^*_{CH_3}$			
4(CH ₃)	289.52	Ryd s C						
5(CH ₃)	290.21	$\sigma^*_{CH_3}$						
6(C=O)	291.50	$\sigma^*_{CH_3} + \sigma^*_{C-C}$						
7(C=O)	292.40	$\sigma^*_{CH_3} + \pi^*_{C-C}$						

experimental value. The transitions above the IP are also qualitatively related to the $\pi^*_{C=C}$ and $\sigma^*_{CH_3}$ orbitals.

The C1s edge presents the structures divided into two chemical environments, the methyl (CH₃) and carbonyl (CO), labeled as **1** (286.4 eV-CO) and shown in Figure 2. This fact is compatible with the calculated oscillator strength and with the value described in Table 10, that is, 289.3 eV. There is only one transition below the IP, assigned as a LUMO ($\pi^*_{C=O}$) orbital for the carbonyl. For the methyl, the LUMO ($\pi^*_{C=O}$) transition is not compatible with the experimental observation. The calculated IP_{C1s} value presents a deviation of 1.3 eV for methyl and 1.1 eV for carbonyl, when compared with the experimental value. The transitions above the IP are also qualitatively related to the $\sigma^*_{CH_3}$ orbitals. The results with no diffuse functions in the GSCF3 package show a great reduction in the number of transitions at the C1s and O1s edges. Figures 5 and 7 summarize these results.

DMSO versus Acetone. The results for DMSO and acetone, displayed in Figures 1, 2, 4, and 5, show that the change of a sulfur atom with a carbon atom significantly modifies the nature of transitions. For example, at the O1s edge, the main structure was classified as $O_{1s} \rightarrow \sigma^*_{S=O}$ for DMSO, whereas for acetone it is assigned as $O_{1s} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. At the C1s edge, the most evident change is the reduction of the chemical environments for DMSO compared to acetone. This is detached by the observation of the very intense $C_{1s} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ transition originated from the carbonyl group. The pre-edges of DMSO do not present this characteristic. Thus, comparison of these molecules with similar methyl groups and distinct oxygenate groups allows evaluation of the experimental spectra through the idea of building blocks.^[41]

Finally, Table 11 presents the assignments of the main experimental structures according to the HCH calculations.

Conclusions

The O1s, C1s, S2s, and S2p near-edge X-ray absorption fine structure spectra of DMSO, on the basis of our knowledge, are presented for the first time in the published literature. A meticulous study with *ab initio* and DFT calculations, involving the IVO and HCH methods, permits the assignment of several observed bands. The use of diffuse polarization functions with the DFT

method is important to confirm the state of several transitions with Rydberg orbitals. This was verified from the populational analysis and also from the evaluation of the size of these orbitals. The experimental spectra of DMSO reveal the influence of the replacement of the carbon atom with the sulfur atom, confirmed by the spectra assignments. However, even with good DFT results for the estimated O1s and C1s edges, the S2s IP may only be considered a qualitative result. The calculations using different basis sets and functional do not change this tendency. However, for the IVO method, the IPs show good agreement with the experimental values. The use of the diffuse functions was also confirmed for correctly assigning several transitions related to the Rydberg-valence mixing. From the results, we conclude that both methods are complementary.

Acknowledgments

The authors are grateful to LNLS for the use of its facilities (SGM-6724/2007 and TGM-11047/2011). Also, the authors thank Professors Adam P. Hitchcock from McMaster University, and Stephen G. Urquhart from University of Saskatchewan for the use of and help with the GSCF3 and SIMILE2 programs.

Keywords: dimethyl sulfoxide · acetone · inner shell studies · improved virtual orbital · synchrotron radiation · total ion yield

How to cite this article: T. C. M. Leite, A. L. F. de Barros, G. B. Ferreira, A. C. O. Guerra, C. C. Turci, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3421–3433. DOI: 10.1002/qua.24285

 Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

- [1] Y. J. Zheng, R. L. Ornstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11237.
- [2] J. E. Lovelock, M. W. H. Bishop, *Nature* **1959**, *183*, 1394.
- [3] Y. J. Zheng, R. L. Ornstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4175.
- [4] S. S. N. Murthy, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 604.
- [5] C. A. Angell, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2627.

- [6] R. J. Charlson, S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, J. E. Hansen, D. J. Hofmann, *Science* **1992**, 225, 423.
- [7] K. Gollnick, H.-U. Stracke, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 219.
- [8] K. H. Sze, C. E. Brion, M. Tronc, S. Bodeur, A. P. Hitchcock, *Chem. Phys.* **1988**, 121, 279.
- [9] E. A. Drage, P. Cahillane, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, P. Limão-Vieira, *Chem. Phys.* **2007**, 331, 447.
- [10] M. Nobre, A. Fernandes, F. Ferreira da Silva, R. Antunes, D. Almeida, V. Kokhan, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, S. Eden, P. Limão-Vieira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 550.
- [11] P. Brint, L. O'Toole, S. Couris, D. Jardinet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2891.
- [12] M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18932.
- [13] M. Lepage, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6707.
- [14] R. H. Huebner, R. J. Celotta, S. R. Mielczarek, C. E. Kuyatt, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 5434.
- [15] E. Damian, F. Jalilievand, A. Abbasi, L. G. M. Pettersson, M. Sandström, *Phys. Scripta* **2005**, T115, 1077.
- [16] K. C. Prince, R. Richter, M. de Simone, M. Alagia, M. Coreno, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1955.
- [17] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, 19, 231.
- [18] J. T. Francis, A. P. Hitchcock, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6598.
- [19] N. Correia, A. Naves de Brito, M. P. Keane, L. Karlsson, S. Svensson, C.-M. Liegener, A. Cesar, H. Agren, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5187.
- [20] G. R. Wight, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **1974**, 4, 25.
- [21] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, J. S. Tse, *Phys. Rev. A* **1989**, 40, 652.
- [22] V. P. Mondéjar, M. J. Yusá, I. G. Cuesta, A. M. J. S. de Merás, J. Sánchez-Marín, *Theor. Chem. Account* **2007**, 118, 527.
- [23] Q. Zhang, X. Zhang, L. Yu, D.-X. Zhao, *J. Mol. Liq.* **2009**, 145, 58.
- [24] J. W. Cubbage, W. S. Jenks, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10588.
- [25] A. R. Rossi, E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10682.
- [26] C. Angeli, S. Borini, L. Ferrighi, R. Cimraglia, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 114304.
- [27] M. Mercha'n, B. O. Roos, R. McDiarmid, X. Xing, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1791.
- [28] D. W. Liao, A. M. Mebel, M. Hayashi, Y. J. Shiu, Y. T. Chen, S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 205.
- [29] I. Borges, Jr., A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, *Braz. J. Phys.* **2005**, 35, 971.
- [30] N. Kosugi, H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 490.
- [31] W. J. Goddard, W. A. Hunt, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 414.
- [32] K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida, C. Daul, A. Goursoot, A. Koester, E. Proynov, A. St-Amant, D. R. Salahub, V. Carravetta, H. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. Malkin, O. Malkina, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim, L. Triguero, A. Vela, *StoBe-DeMon version 3.1*, **2011**.
- [33] E. Damian-Risberg, L. Eriksson, J. Mink, L. G. M. Pettersson, M. Y. Skripkin, M. Sandström, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8332.
- [34] E. D. Risberg, F. Jalilievand, B. O. Leung, L. G. M. Pettersson, M. Sandström, *Dalton Trans.* **2009**, 3542.
- [35] E. Otero, P. O. Shipman, A. S. Abd-El-Aziz, S. G. Urquhart, *Organometallics* **2009**, 28, 2160.
- [36] A. Mijovilovich, L. G. M. Pettersson, S. Mangold, M. Janousch, J. Susini, M. Salome, F. M. F. De Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 2750.
- [37] A. Mijovilovich, L. G. M. Pettersson, F. M. F. Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 9523.
- [38] S. G. Urquhart, R. Gillies, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2151.
- [39] S. G. Urquhart, R. Gillies, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 234704.
- [40] S. G. Urquhart, R. Gillies, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12121.
- [41] A. C. O. Guerra, G. B. Ferreira, S. P. Machado, C. C. Turci, *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, 108, 2340.
- [42] L. J. S. Lopes, A. C. O. Guerra, N. M. Comerlato, C. C. Turci, G. B. Ferreira, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 2244.
- [43] R. J. Cavasso Filho, M. G. P. Homem, R. Landres, A. Naves de Brito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, 144, 1125.
- [44] P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. Samogin, A. R. B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 1256.
- [45] BAN, Data Analysis Program, TOLMAR Instruments, Hamilton, Ontario, Canada.
- [46] BGAUSS, Multiline Fitting Program, TOLMAR Instruments, Hamilton, Ontario, Canada.
- [47] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [49] L. Triguero, L. G. M. Pettersson, H. Ågren, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 8097.
- [50] T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2148.
- [51] T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 3526.
- [52] W. Feder, H. Dreizler, H. D. Rudolph, V. Z. Typke, A. *Naturforsch.* **1969**, 24a, 266.
- [53] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, Gamess Version R5, Iowa State University, **2001**.
- [54] Available at: program Chemcraft version 1.6.
- [55] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, **2000**.
- [56] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Vol.16; Elsevier: New York, **1984**.
- [57] J. T. Francis, C. C. Turci, T. Tyliczszak, G. G. B. Souza, N. Kosugi, A. P. Hitchcock, *Phys. Rev. A* **1995**, 52, 4678.
- [58] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, NMR-Basic Principles and Progress; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **1990**.
- [59] B. Huo, A. P. Hitchcock, Simile2; McMaster University: Hamilton, ON, **1996**.
- [60] J. L. Solomon, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3687.
- [61] F. C. Thyron, G. Debecker, *Int. J. Chem. Kinetics*, **1973**, 5, 583.
- [62] D. Duflo, J. P. Flament, A. Giuliani, J. Heinesch, M. Grogna, M. J. Hubin-Franskin, *Phys. Rev. A* **2007**, 75, 052719.

Received: 31 January 2012
Revised: 18 June 2012
Accepted: 27 June 2012
Published online on 6 August 2012