



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Programa de Pós-Graduação em Física

MARCELO MOREIRA GOULART

Espectrometria de massa a temperaturas próximas a 0 K e
simulações em mecânica molecular no estudo de espécies
de interesse astrofísico e astroquímico

Juiz de Fora - MG
2014

MARCELO MOREIRA GOULART

Espectrometria de massa a temperaturas próximas a 0 K e simulações em mecânica molecular no estudo de espécies de interesse astrofísico e astroquímico

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Dr. Fabio Zappa
Co-orientador: Dr. Paul Scheier

Juiz de Fora - MG
2014

Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pela oportunidade de estudar os processos que ocorrem na natureza;

Ao meu orientador, Dr. Fabio Zappa, por ter acreditado em mim, pelo profissionalismo, por me mostrar o verdadeiro significado de ser um cientista, pelo contato com sua família e, acima de tudo, por me apresentar à Áustria;

Ao meu orientador austríaco, Dr. Paul Scheier, por me mostrar que é possível fazer ciência de qualidade sem abrir mão de outros aspectos da vida, por abrir as portas de sua casa, pelo convívio agradável com sua família, pela “caça” aos cogumelos, pelas horas de “sofrimento” na academia;

Ao Dr. Andrew Ellis, pelos agradáveis diálogos e por sempre estar aberto à discussões frutíferas.

Ao Dr. Stephan Denifl, pela oportunidade de trabalhar em outros aparelhos, propiciando, assim, valiosa experiência profissional;

Ao Dr. Sócrates de Oliveira Dantas, coordenador da pós graduação em Física da UFJF, pelos vários momentos em que me auxiliou, pelos quais sou grato;

Aos meus pais, Marcelo e Silvina, pelo incentivo, apoio, presença, orientações e por sempre acreditarem nos meus sonhos;

À minha irmã Natália, por me mostrar que o que nos define é o que fazemos no presente;

À minha sobrinha Marcelle, pelos momentos de imensa alegria e por me mostrar sempre o lado doce das situações;

À Virginia Oliveira, pelas colaborações frutíferas, críticas construtivas, pelo auxílio na formatação desta tese e por me fazer conhecer o *software* ChemBio3D.

Ao meu amigo Felipe Cândido Caçador, por ser um verdadeiro irmão para mim;

À querida amiga Isabel, pelas diretrizes de uma vida reta;

À grande amiga Carolina Matias, pelos momentos felizes dentro e fora do laboratório, pelas boas lembranças que levarei para sempre em minha memória e por ser a prova viva de que as amizades verdadeiras não se abalam com a distância;

Ao meu amigo Johannes Postler, pela imensa ajuda durante toda minha permanência na Áustria, bem como pela amizade e companheirismo;

Ao meu amigo Dr. Andreas Mauracher, por toda ajuda prestada, pelas agradáveis conversas, por me receber em sua casa e por me mostrar um pouco da Áustria.

Ao Dr. Peter Bartl, pelo profissionalismo com que me colocou a par dos mecanismos de coleta e tratamento de dados;

À Arntraud Bacher, Carmen, Alvin e Astrid, por me receberem carinhosamente e por compartilharem comigo um pouco de suas vidas;

Aos amigos Samuel Zöttl, Katrin Tanzer, Julia Aysina, Matthias Daxner, Benjamin Puschnigg, Stefan Ralser, Alan Keim, David Gschliesser, Martina Harnisch, Michaela Hager, e Lukas An der Lan por, juntamente com os demais, por constituírem minha família na Áustria;

Aos demais amigos do Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik - Nano-Bio-Physik;

À amiga Raphaela Piech, por suas doces risadas e por me ensinar que o sorriso e a alegria são mais fortes que qualquer adversidade, sempre;

À Dra. Georgia Maria Amaral Junqueira, por partilhar sua experiência em Mecânica Molecular quando da revisão deste trabalho, caracterizando notável contribuição.

Ao Dr. Roberto Rosas Pinho, pelo excepcional trabalho de revisão desta tese;

Ao Departamento de Física pela infra-estrutura disponibilizada;

À UFJF, CNPq, FAPEMIG e CAPES, pelo apoio financeiro e material.

“Nós, cientistas, acreditamos que o que nós e nossos semelhantes fizermos ou deixarmos de fazer nos próximos anos determinará o destino de nossa civilização. E consideramos nossa tarefa explicar incansavelmente essa verdade, ajudar as pessoas a perceber tudo o que está em jogo, e trabalhar, não para temporizar, mas para aumentar o entendimento e conseguir, finalmente, a harmonia entre os povos e nações de diferentes pontos de vista.”

Albert Einstein

RESUMO

Alcoóis e fulerenos estão entre as espécies atualmente observadas no meio interestelar (MI). Metanol é, dentre as espécies encontradas no espaço, uma das mais estudadas e sua importância como molécula orgânica é bem conhecida. A molécula de fulereno (carbono 60) pode ser responsável por carrear compostos entre diferentes regiões do espaço e pode, também, servir como matriz de reação para moléculas orgânicas tais como alcoóis. A investigação de possíveis reações químicas envolvendo diferentes compostos no MI pode auxiliar a compreensão a respeito da formação e transporte de moléculas no universo. Neste tese foram realizados experimentos nos quais aglomerados puros de metanol, etanol e também aglomerados de C₆₀ dopados com estes alcoóis foram formados a partir da captura individual de moléculas por gotículas de He superfluido com temperatura isotérmica de 0,37 K atingida através de resfriamento evaporativo de átomos de Hélio (He). Após a captura os aglomerados foram ionizados por um feixe de elétrons de 70 eV e acelerados através de um conjunto de lentes eletrostáticas em direção a um analisador por tempo de voo (TOF) onde o rendimento iônico foi obtido como função da razão massa sobre carga. Cálculos de mecânica molecular com a utilização do campo de forças MM2 e também simulações utilizando dinâmica molecular foram realizadas para interpretar os espectros obtidos. Nesta tese reportamos uma reação química ocorrendo no interior dos aglomerados após o processo de ionização, onde as moléculas de álcool sofrem desidratação, formando água (H₂O), éteres dimetílico e dietílico e possivelmente eteno. Há evidências de que a reação é iniciada por um próton advindo da fragmentação de uma das moléculas alcoólicas devido ao processo de ionização. As moléculas de éter tendem a deixar o aglomerado após sua formação enquanto as moléculas de água permanecem no interior, solvatadas por alcoóis. Números mágicos são também observados nos espectros para diferentes números de moléculas de C₆₀ e alcoóis.

Palavras-chave: Meio Interestelar: Moléculas. Processos moleculares. Álcool. Fulereno.

ABSTRACT

Alcohols and fullerenes are among the species observed in the interstellar medium (ISM) to date. Methanol is one of the most studied molecules detected in space and its importance as an organic molecule is well known. The fullerene molecule (carbon 60) could be responsible for carrying compounds along different regions of space and could also serve as a reaction matrix for organic molecules such as alcohols. The investigation of the possible chemical reactions of different compounds in ISM could help to understand the formation and transport of molecules around the universe. In this thesis experiments were performed where pure methanol and ethanol clusters as well as C₆₀ clusters doped with those alcohols were formed upon pickup of individual molecules by superfluid He nanodroplets with an isothermic temperature of 0.37 K achieved by evaporative cooling of Helium (He) atoms. After pickup, the clusters were ionized by a 70 eV electron beam and then accelerated through a set of electrostatic lenses to a time-of-flight (TOF) analyzer, where the ion yield was recorded as a function of the mass to charge ratio. Molecular mechanics calculations with the MM2 force field as well as molecular dynamics simulations were performed to interpretate the spectra. Herein we report a chemical reaction occurring within the doped clusters upon ionization, where the alcohol molecules dehydrate forming water (H₂O), dimethyl or diethyl ethers and also possibly ethene. There is evidence that the reaction is triggered by a proton coming from the fragmentation of one of the alcohol molecules due to the ionization process. The product ethers tend to leave the cluster after their formation while the H₂O remains inside, solvated by alcohols. Magic numbers are also observed at the spectra for different number of C₆₀ and alcohol molecules.

Keywords: ISM: Molecules. Molecular processes. Alcohol. Fullerene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Absorção e espalhamento da luz visível de estrelas distantes pelas partículas de poeira da nuvem Barnard 68, produzindo um aparente vazio no céu..	28
Figura 2: Ciclo de matéria e energia no MI, análogo ao ciclo da água na Terra.....	34
Figura 3: Métodos em Química Computacional.....	49
Figura 4: Algumas características moleculares tratadas pelo método de Mecânica Molecular.....	54
Figura 5: Renderização de uma molécula de metanol pelo software ChemBio 3D ..	61
Figura 6: Resultado da minimização da energia estérica para um aglomerado formado por vinte moléculas de metanol, uma molécula de éter dimetílico (à extrema esquerda) e um íon H_3O^+ (em verde)	62
Figura 7: Superfície de energia potencial hipotética de variável única e independente	65
Figura 8: Diagrama de fases para o 4He	73
Figura 9: Processo de formação de aglomerados de 4He por meio de expansão de jato supersônico	76
Figura 10: Curvas isentrópicas típicas para as expansões sub críticas (1), críticas (2), supercríticas (3) e segmentação Reyleigh (4) e ilustrações dos diferentes regimes de expansões.....	79
Figura 11: Processo de ionização por impacto de elétrons de um aglomerado de hélio dopado	87
Figura 12: Perspectiva do aparato experimental utilizado	93
Figura 13: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho	94
Figura 14: Esquema da fonte de aglomerados de hélio	95

Figura 15: Acima, corte XZ da fonte de aglomerados de hélio evidenciando o manipulador YZ fixado ao segundo estágio de isolamento térmico. Abaixo, corte YZ do bloco do bocal evidenciando o mecanismo de fixação por anéis de poliacetal e parafusos sem cabeça	98
Figura 16: Diagrama esquemático do bloco do bocal.....	100
Figura 17: Em (1), anéis de Mach formados por um F-16 fazendo uso dos pós-queimadores ao decolar. Em (2), os anéis também podem ser vistos abaixo dos motores principais do ônibus espacial Discovery no lançamento do vôo STS-120 em 23 de outubro de 2007. Em (3), perfil da exaustão de um motor a jato, também apresentando os diamantes de choque.	102
Figura 18: Acima, padrão de expansão supersônica de um gás por um bocal, evidenciando os efeitos da diferença entre a pressão do fluxo de gás e a pressão residual na câmara. Abaixo, efeitos da introdução de um <i>skimmer</i> , que faz com que a parcela central do fluxo possa ser transmitida para a primeira câmara de captura. Fonte: elaborada pelo autor.	105
Figura 19: Diagrama esquemático das câmaras de captura	107
Figura 20: Diagrama esquemático da fonte de íons	108
Figura 21: Visão esquemática geral dos componentes internos do espectrômetro de massa utilizado neste experimento	109
Figura 22: Visão esquemática do guia de íons e da região de extração do espectrômetro de massa por tempo de vôo utilizados para a coleta de dados.	111
Figura 23: Esquema de uma placa de microcanais (MCP)	116
Figura 24: Princípio de funcionamento de uma multiplicadora de elétrons	118
Figura 25: Diagrama comparativo de cortes transversais de dois MCP's hipotéticos, um curvo e um reto	121
Figura 26: Esquema de operação de duas MCP em configuração <i>chevron</i>	122
Figura 27: Visão esquemática do sistema de vácuo	124

Figura 28: Seção de um dos espectros obtidos para aglomerados puros de etanol evidenciando a distinção de picos referentes a quatro espécies com massas exatas muito próximas	126
Figura 29: Espectro completo de amostra de metanol puro obtido pelo equipamento descrito no capítulo 4	129
Figura 30: Parte do espectro apresentado na Figura 29 evidenciando o aglomerado composto por dez moléculas de metanol	130
Figura 31: Parte do espectro obtido para o metanol puro evidenciando o pico distante 18 Th do metanol protonado	131
Figura 32: Série de picos 36 Th acima de cada aglomerado protonado de metanol	131
Figura 33: Acima, segmento do espectro para aglomerados puros de metanol evidenciando as séries de picos distantes 18, 36 e 54 Th do pico correspondente a um aglomerado protonado contendo 44 moléculas do álcool. Abaixo, o pico correspondente ao aglomerado $(\text{CH}_3\text{OH})_{44}\text{H}^+$ + 54 Th é evidenciado pelo triângulo	132
Figura 34: Primeiras evidências dos picos 18 Th acima dos aglomerados protonados de metanóis verificadas por um sinal pouco intenso para aglomerados contendo cinco monômeros	133
Figura 35: Máximos observados para as estruturas do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + 18 \text{ Th}]$ para 9 e 14 monômeros.	134
Figura 36: Resultados de simulações de MM para configurações mais estáveis das redes de ligações de hidrogênio de aglomerados neutros de moléculas de metanol	136
Figura 37: Séries de picos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$, com $1 \leq m \leq 4$ encontrados nos espectros de metanol.....	139
Figura 38: Evidência da produção de água deuterada (D_2O) por intermédio de reação química ocorrendo no interior dos aglomerados ionizados	142

Figura 39: Parte do espectro obtido para o metanol ^{13}C	143
Figura 40: Reação de desidratação intermolecular catalisada por ácido para o metanol	144
Figura 41: Reação de substituição nucleofílica entre alcoóis, sendo um deles protonado	145
Figura 42: Processo de transferência ressonante de cargas em uma gotícula de He superfluido dopada com n moléculas de metanol resultando em aglomerado protonado do álcool.....	147
Figura 43: Evidências de reação de desidratação intermolecular no espectro de metanol puro	149
Figura 44: Mecanismo de reação de desidratação intermolecular proposto para o metanol	151
Figura 45: Razão entre intensidades dos picos $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+]$ e $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$	153
Figura 46: Evidência de que o canal referente à perda de uma molécula de água pelo aglomerado é inexistente	154
Figura 47: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de éter dimetílico (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de metanol	157
Figura 48: Minimizações MM2 para complexos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n + \text{H}_3\text{O}^+]$, para $n = 7$ e 9	159
Figura 49: Minimização MM2 para o aglomerado $[(\text{CH}_3\text{OH})_{14}(\text{H}_3\text{O}^+)]$	160
Figura 50: Espectro completo de amostra de etanol puro obtido pelo equipamento descrito no capítulo 4.	162
Figura 51: Parte do espectro apresentado na Figura 50 evidenciando o aglomerado composto por onze moléculas de etanol	163

Figura 52: Seção de um espectro obtido para uma amostra pura de etanol evidenciando o pico correspondente ao canal protonado para um aglomerado contendo vinte e cinco moléculas do álcool e os picos correspondentes a uma, duas e três moléculas de água com a mesma quantidade de alcoóis.	164
Figura 53: Séries de picos do tipo $[(C_2H_5OH)_nH^+ + (H_2O)_m]$, com $1 \leq m \leq 3$ encontrados nos espectros de etanol.....	164
Figura 54: Máximo verificado para a série $[(EtOH)_nH^+ + (H_2O)]$ em $n = 9$	165
Figura 55: Primeiro e segundo máximos identificados para a série $[(EtOH)_nH^+ + (H_2O)_2]$	165
Figura 56: Resultados de simulações de MM para configurações mais estáveis das redes de ligações de hidrogênio de aglomerados neutros de moléculas de etanol.	167
Figura 57: Mecanismo de reação de desidratação intermolecular para o etanol....	167
Figura 58: Mecanismo de reação de desidratação intramolecular para o etanol....	168
Figura 59: Seção de um espectro obtido para o etanol, demonstrando que os picos hidratados podem ser provenientes tanto da perda de uma molécula de éter dietílico quanto de uma molécula de eteno, inviabilizando a identificação de um canal de reação preferencial.....	169
Figura 60: Possíveis canais de reação para desidratação do etanol em meio ácido	170
Figura 61: Seção dos espectros obtidos com (linha cheia) e sem (linha pontilhada) injeção da amostra de etanol	171
Figura 62: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de éter dietílico (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de etanol	172
Figura 63: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de eteno (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de etanol	173

Figura 64: Resultado de minimização MM2 para o aglomerado correspondente ao segundo máximo observado na Figura 55, $[(C_2H_5OH)_{17}H^+ + (H_2O)_2]$	175
Figura 65: Resultados de minimizações MM2 evidenciando as disposições menos energéticas entre uma molécula neutra de C_{60} e uma molécula neutra de metanol (a) e etanol (b).	177
Figura 66: Minimizações MM2 relativas aos efeitos da presença de uma molécula de C_{60} em um aglomerado neutro contendo 10 moléculas de metanol e etanol, respectivamente	178
Figura 67: Intensidade do sinal detectado versus razão m/z para aglomerados formados por metanol e C_{60}	179
Figura 68: Parte do espectro gerado a partir da ionização de uma gotícula de C_{60} e metanol mostrando a captura de seis moléculas do álcool juntamente com uma de fulereno.	179
Figura 69: Parte do espectro $[C_{60} + MeOH]$ evidenciando fragmentos moleculares, monômeros de metanol e água ligados a um aglomerado de fulereno.....	181
Figura 70: Intensidade do sinal detectado versus razão m/z para aglomerados formados por etanol e C_{60}	182
Figura 71: Detalhe do espectro gerado a partir da ionização de uma gotícula de C_{60} e etanol.	182
Figura 72: Parte do espectro $[C_{60} + EtOH]$ evidenciando fragmentos moleculares, monômeros de etanol e água ligados a um aglomerado de fulereno.....	183
Figura 73: Resultado das simulações para um aglomerado ionizado de metanol contendo 50 monômeros sem e com a presença de C_{60}	186
Figura 74: Resultado de cálculo DFT para um aglomerado $[C_{60}^+ + MeOH]$	188
Figura 75: Comparação entre resultados conformacionais obtidos através dos métodos MM2 (à esq.) e DFT (wB97X-D/6-31+g(d) – à dir.).....	189

Figura 76: Diagrama esquemático de um dos possíveis processos subseqüentes à ionização ocorrendo primeiramente em uma molécula de C ₆₀ em um aglomerado misto de fulerenos e alcoóis	193
Figura 77: Um dos possíveis processos subseqüentes à ionização ocorrendo primeiramente em uma molécula alcoólica de um aglomerado misto de fulerenos e alcoóis	194
Figura 78: Partes do espectro de C ₆₀ e metanol evidenciando a supressão dos canais n = 1, 2 e 3 e potencialização dos canais n = 4 e 5 para aglomerados do tipo [(C ₆₀) _m ⁺ + (MeOH) _n] com o aumento de m.....	196
Figura 79: Partes do espectro de C ₆₀ e etanol evidenciando a supressão dos canais n = 1, 2 e 3 e potencialização dos canais n = 4 e 5 para aglomerados do tipo [(C ₆₀) _m ⁺ + (EtOH) _n] com o aumento de m.	196
Figura 80: Intensidades de sinais de aglomerados contendo número fixo de moléculas de metanol, variando a quantidade de C ₆₀	197
Figura 81: Intensidades de sinais de aglomerados contendo número fixo de moléculas de etanol, variando a quantidade de C ₆₀	197
Figura 82: Aglomerado misto de metanóis e C ₆₀ com cinco moléculas do álcool e e seis de fulereno	201
Figura 83: Seções dos espectros de metanol + C ₆₀ e etanol + C ₆₀ evidenciando os canais [(C ₆₀) _m ⁺ + (MeOH) ₁₀] (losango) e [(C ₆₀) _m ⁺ + (EtOH) ₁₀] (estrela) para 15 ≤ m ≤ 17	202
Figura 84: Adição nucleofílica de uma molécula de metanol a uma molécula de C ₆₀ duplamente carregada positivamente, de acordo com o mecanismo proposto por Javahery [205].....	205
Figura 85: Detecção de íons C ₆₀ ²⁺	205
Figura 86: Evidência de que aglomerados mistos de etanol e C ₆₀ duplamente carregados não foram detectados.....	208

Figura 87: Comparação entre as disposições espaciais menos energéticas para aglomerados de metanol compostos por uma e cinco unidades na superfície de uma molécula de fulereno duplamente carregada209

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das interações descritas pelo método MM2.....	55
Tabela 2: Energias de aparecimento para os estados metaestáveis 2^3S_1 e 2^1S_0 e para o cátion $2^2S_{1/2}$ do hélio [148]	83
Tabela 3: Raios efetivos R_{eff} , seções de choque efetivas σ_{eff} e densidade efetiva com respeito à densidade da massa $\rho_{\text{eff}}/\rho_{\text{bulk}}$ com respeito ao tamanho N de um aglomerado de hélio [150].....	85
Tabela 4: Valores típicos de pressões registradas durante a operação do aparelho.	125
Tabela 5: Massas exatas para as espécies apresentadas na Figura 28.	126
Tabela 6: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho utilizando o método MM2 (a) e os de Kazachenko e cols. (b) para aglomerados puros de metanol contendo entre 5 e 15 monômeros.	138
Tabela 7: Resultados das energias de ligação obtidos pelos métodos MM2 e DFT para um aglomerado [$C_{60}^+ + \text{MeOH}$]	188
Tabela 8: Energias de ionização para o metanol, etanol e C_{60} e excesso energético com respeito à injeção de 24,6 eV no sistema.	191

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNTP	-	<i>Condições normais de temperatura e pressão</i>
DFT	-	<i>Teoria do Funcional da Densidade – do inglês Density Functional Theory</i>
DM	-	<i>Dinâmica Molecular</i>
DME	-	<i>Éter dimetílico – do inglês dimethyl ether</i>
HIV	-	<i>Vírus da imunodeficiência humana – do inglês human immunodeficiency virus</i>
LH	-	<i>Ligação de Hidrogênio</i>
MCP	-	<i>Placa de Microcanais – do inglês microchannel plate</i>
MG	-	<i>Mínimo global</i>
MI	-	<i>Meio Interestelar</i>
ML	-	<i>Mínimo local</i>
MM	-	<i>Mecânica Molecular</i>
MO	-	<i>Método de Orbitais Moleculares – do inglês Molecular Orbitals</i>
MQ	-	<i>Mecânica Quântica</i>
NI	-	<i>Nuvens Interestelares</i>
PS	-	<i>Par solitário</i>
Psela	-	<i>Ponto de sela</i>
SCF	-	<i>Campo autoconsistente – do inglês self consistent field</i>
Séc.	-	<i>Século</i>
SEP	-	<i>Superfície de energia potencial</i>
VDW	-	<i>Van der Waals</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

cm	-	<i>Centímetro</i>
Da	-	<i>Dalton</i>
fs	-	<i>Femtosegundo</i>
K	-	<i>Kelvin</i>
k_b	-	<i>Constante de Boltzmann</i>
Pc	-	<i>Parsec</i>
Th	-	<i>Thomson</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 MOLÉCULAS NO MEIO INTERESTELAR E SUAS RELAÇÕES COM A ASTROFÍSICA E A ASTROQUÍMICA	26
1.2 ALCOÓIS, FULERENOS E HÉLIO SUPERFLUIDO	36
1.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA DE AGLOMERADOS IONIZADOS	39
1.4 AGLOMERADOS ALCOÓLICOS IONIZADOS	41
1.5 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS PELO MÉTODO DE MECÂNICA MOLECULAR	43
1.6 ESTRUTURA DESTE TRABALHO	44
2 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS	46
2.1 MÉTODOS BASEADOS EM MECÂNICA QUÂNTICA	50
2.2 MECÂNICA MOLECULAR	51
2.2.1 <i>Superfícies de energia potencial</i>	56
2.2.2 <i>Tipos Atômicos</i>	58
2.2.3 <i>Interações de van der Waals e átomos esféricos</i>	59
2.2.4 <i>Ligações de Hidrogênio no campo de forças MM2</i>	62
2.2.5 <i>Minimização da Energia Estérica</i>	63
2.2.6 <i>Validação de um campo de forças</i>	67
2.3 DINÂMICA MOLECULAR	68
2.3.1 <i>Utilidade da dinâmica molecular</i>	69
3 AGLOMERADOS DE HÉLIO	72
3.1 FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HÉLIO	74
3.1.1 <i>Regimes de expansão</i>	76
3.1.1.1 Regime I – Expansão subcrítica	76
3.1.1.2 Regime II – Expansão crítica	77
3.1.1.3 Regime III – Expansão supercrítica	77
3.1.1.4 Regime IV – Segmentação Rayleigh	78
3.1.2 <i>Propriedades dos aglomerados de hélio</i>	80
3.1.3 <i>Ionização de aglomerados de hélio por impacto de elétrons</i>	83
3.1.3.1 Processo ressonante de transferência de carga por He ⁺	85
3.1.3.2 Ionização <i>Penning</i> por He*	88

4 APARATO EXPERIMENTAL.....	92
4.1 FONTE DE AGLOMERADOS DE HÉLIO	94
4.1.1 <i>Criostato</i>	95
4.1.2 <i>Isolamento térmico</i>	96
4.1.3 <i>Manipulador Y-Z</i>	96
4.1.4 <i>Bloco do bocal de expansão</i>	99
4.1.5 <i>Separador ou skimmer</i>	101
4.2 CÂMARAS DE CAPTURA	106
4.3 FONTE DE ÍONS	107
4.4 ESPECTRÔMETRO DE MASSA POR TEMPO DE VÔO.....	108
4.4.1 <i>Guia de íons</i>	110
4.4.2 <i>Região de extração</i>	112
4.4.3 <i>Tubo de vôo</i>	114
4.4.4 <i>Reflectron</i>	114
4.4.5 <i>Placa de microcanais (MCP)</i>	115
4.4.5.1 <i>Princípio de funcionamento</i>	117
4.4.5.2 <i>Feedback iônico</i>	119
4.4.5.3 <i>Configuração chevron</i>	121
4.4.6 <i>Sistema de vácuo</i>	123
4.4.7 <i>Resolução</i>	125
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
5.1 AGLOMERADOS DE ALCOÓIS	128
5.1.1 <i>Aglomerados puros de metanol</i>	128
5.1.1.1 <i>Dados experimentais</i>	128
5.1.1.2 <i>Discussão</i>	134
5.1.2 <i>Aglomerados puros neutros de etanol</i>	161
5.1.2.1 <i>Dados experimentais</i>	161
5.1.2.2 <i>Discussão</i>	166
5.2 AGLOMERADOS DE ALCOÓIS E C ₆₀	175
5.2.1 <i>Dados experimentais</i>	178
5.2.1.1 <i>Aglomerados mistos de metanol e C₆₀</i>	178
5.2.1.2 <i>Aglomerados mistos de etanol e C₆₀</i>	181
5.2.2 <i>Discussão</i>	184

5.2.2.1 Aglomerados mistos monocarregados.....	184
5.2.2.2 Aglomerados mistos duplamente carregados.....	204
6 CONCLUSÃO	211
APÊNDICE A - CONSTRUÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇAS.....	II
A.1 COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO DE LIGAÇÕES.....	III
A.2 FLEXÃO ANGULAR ENTRE DUAS LIGAÇÕES CONTÍGUAS.....	V
A.3 TORÇÃO MOLECULAR.....	VI
A.4 ACOPLAMENTOS ENTRE INTERAÇÕES.....	XI
A.5 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS	XIII
A.6 INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS.....	XXI
A.7 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	XXIV
A.8 REFINAMENTOS	XXVII
<i>A.8.1 Termos de ordens cúbica e superiores.....</i>	<i>XXVII</i>
<i>A.8.2 Flexão angular fora do plano sp^2.....</i>	<i>XXX</i>
A.9 PARÂMETROS DE CORTE.....	XXXIV
<i>A.9.1 Parâmetros de corte para ligações de van der Waals</i>	<i>XXXV</i>
<i>A.9.2 Parâmetros de corte para interações eletrostáticas.....</i>	<i>XXXV</i>
A.10 DINÂMICA MOLECULAR	XXXVI
<i>A.10.1 O algoritmo de Beeman.....</i>	<i>XXXVI</i>
APÊNDICE B - EQUAÇÕES UTILIZADAS PELO SOFTWARE CHEMBIO3D ULTRA	
12.0 PARA CÁLCULOS MM2	XLII
B.1 COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO DE LIGAÇÕES:.....	XLII
B.2 FLEXÃO ANGULAR ENTRE DUAS LIGAÇÕES CONTÍGUAS.....	XLIII
B.3 TORÇÃO MOLECULAR.....	XLIV
B.4 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS	XLV
B.5 INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS.....	XLVI
<i>B.5.1 Contribuição carga/carga.....</i>	<i>XLVI</i>
<i>B.5.2 Contribuição dipolo/dipolo.....</i>	<i>XLVII</i>
<i>B.5.3 Contribuição dipolo/carga</i>	<i>XLVII</i>
B.6 FLEXÃO ANGULAR FORA DO PLANO SP^2	XLVII
B.7 ACOPLAMENTOS ENTRE ESTIRAMENTOS E FLEXÕES	XLVIII

APÊNDICE C - ARTIGOS PUBLICADOS COMO CONSEQÜÊNCIA DO PROCESSO DE DOUTORAMENTO	L
C.1 ELECTRON-DRIVEN IONIZATION OF LARGE METHANOL CLUSTERS IN HELIUM NANODROPLETS	L
C.2 DECORATING $(C_{60})_N^+$, $N = 1 - 3$, WITH CO_2 AT LOW TEMPERATURES: STERICALLY ENHANCED PHYSISORPTION.....	LI
C.3 DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT TO THE NITROAMINE HMX (OCTAHYDRO-1,3,5,7-TETRANITRO-1,3,5,7-TETRAZOCINE)	LII
C.4 ORDERES PHASES OF ETHYLENE ADSORBED ON CHARGED FULLERENES AND THEIR AGGREGATES.....	LIII
7 REFERÊNCIAS.....	270

I. Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOLÉCULAS NO MEIO INTERESTELAR E SUAS RELAÇÕES COM A ASTROFÍSICA E A ASTROQUÍMICA

O estudo dos corpos celestes é uma das atividades intelectuais mais antigas da humanidade. No entanto, até as primeiras décadas do séc. XX a existência de moléculas no meio interestelar (MI) era incerta. Renomados astrônomos rejeitaram veementemente a idéia de que moléculas poderiam ser encontradas em tais lugares, argumentando que as poucas espécies detectadas até então deveriam pertencer a atmosferas estelares [1]. Embora algumas moléculas sejam, de fato, provenientes de estrelas [2], esta questão ficou em aberto até o advento de novas técnicas espectroscópicas a partir do segundo terço daquele século, que tornaram evidente o fato de que é possível encontrar moléculas no espaço interestelar [3, 4]. As primeiras identificações registradas se referem a CH^+ , CH e CN , entre 1937 e 1941 [5] e, desde então, observações de radiofrequência [6, 7] e microondas [8, 9] detectam a presença de um grande número de moléculas poliatômicas em regiões interestelares, totalizando mais de 150 espécies até agora [2, 10, 11]. Diversos mecanismos têm sido sugeridos a fim de explicar a presença de tais moléculas [2, 5, 12], que são encontradas nas mais variadas condições físicas: na Via Láctea, por exemplo, a densidade de partículas varia entre 10^{-4} cm^{-3} e 10^5 cm^{-3} e a temperatura se encontra em uma faixa que vai de 10 K a 150 K [13].

Atualmente sabe-se que o universo é organizado em uma estrutura hierárquica na qual a matéria se encontra, em sua quase totalidade, em grandes conjuntos, denominados galáxias, que ocupam uma pequena fração do espaço [14].

As galáxias se apresentam em uma variedade de formas, sendo as mais comuns espirais, elípticas e irregulares. A Via Láctea tem a maior fração de sua matéria localizada em braços espirais planares que giram em torno do centro galáctico [15]. Nas galáxias a matéria consiste em estrelas e material interestelar, o último podendo formar grandes estruturas com tamanho variando de 1 a 100 pc (1 pc = 3,26 anos-luz), denominadas nuvens interestelares (NI) [14].

Apesar de as nuvens possuírem um tamanho colossal, não são estruturas evidentes no céu [16], razão pela qual foi necessário tanto tempo até sua constatação, somente quando foram empregadas técnicas espectroscópicas utilizando frequências diferentes da faixa do visível. Atualmente, acredita-se que essas nuvens são compostas por matéria na forma gasosa e por pequenas partículas de poeira ou grãos, com distribuição de tamanhos apresentando um pico em, aproximadamente, $r = 0,1 \mu\text{m}$ [17]. Tais partículas representam 1% da massa do meio interestelar (MI) [15] e são responsáveis pela absorção e espalhamento da luz de estrelas distantes, resultando em uma região escura no céu, pois a matéria gasosa não interage com a radiação visível tanto quanto as partículas de poeira [16]. Portanto, a não ser que estejam quentes o suficiente para emitir radiação na região visível do espectro, não são aparentes. Para um observador experiente, no entanto, tal característica é um dos meios de identificação na região do visível [16], pois é bastante difícil, senão impossível, enxergar algo através de uma nuvem suficientemente densa [18]. A Figura 1 mostra o efeito de absorção e espalhamento da luz visível pelas partículas de poeira da nuvem Barnard 68, localizada na constelação de Ofiúco (Ophiuchus).

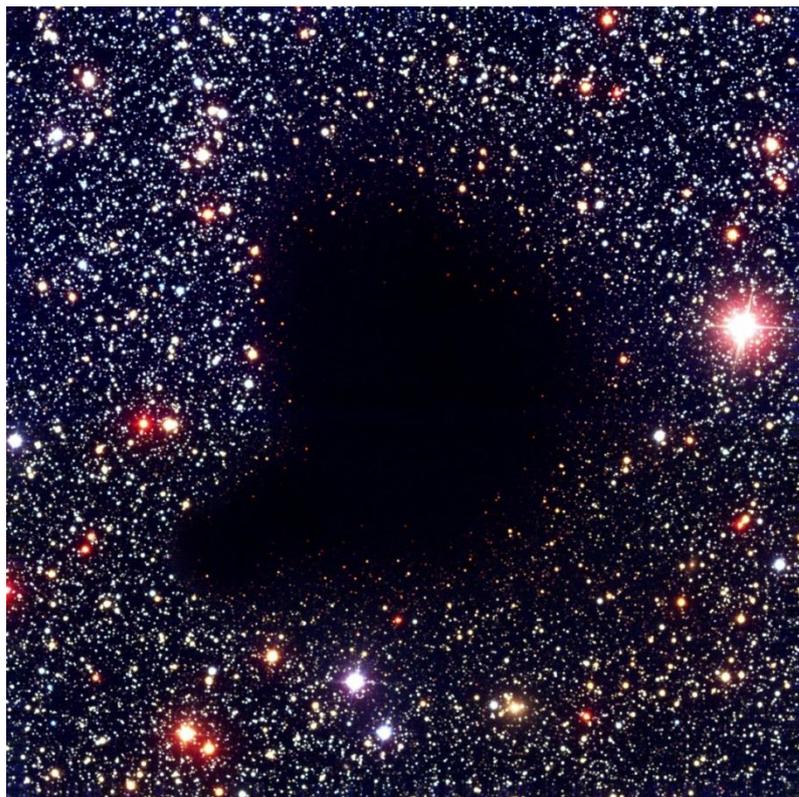


Figura 1: Absorção e espalhamento da luz visível de estrelas distantes pelas partículas de poeira da nuvem Barnard 68, produzindo um aparente vazio no céu.
Fonte: <http://www.eso.org/public/archives/images/screen/eso0102a.jpg>

A matéria interestelar é, atualmente, classificada em três categorias: nuvens densas ou escuras, onde a quantidade de matéria, mais especificamente, poeira, é suficiente para bloquear completamente a luz estelar visível [16], com temperaturas entre 10 K e 20 K [3] e densidade de partículas atingindo 10^4 cm^{-3} em regiões denominadas “núcleos” [18]; nuvens difusas, onde uma parcela da radiação visível consegue penetrar [16], a temperatura se encontra em torno de 100 K [3] e a densidade do gás está entre 10 cm^{-3} e 100 cm^{-3} [18]; e a matéria espalhada entre as nuvens, neutra ou ionizada, a temperaturas entre 10^4 K e 10^6 K [3].

Para se estudar os processos de formação de moléculas complexas no MI, faz-se necessário retomar a questão inicial de onde as moléculas mais simples são formadas. Existem duas possibilidades: no interior das NI ou em algum outro lugar, como, por exemplo, as atmosferas estelares, e então transportadas para as nuvens

[16, 18]. Devido às extremas condições do MI, seria natural supor que a matéria interestelar está em um estado inerte e reações químicas e nucleares tenderiam, portanto, a acontecer “mais naturalmente” nos planetas e nas estrelas, respectivamente. A própria densidade de partículas é um dos fatores que pode levar a esta conclusão, já que na Terra, por exemplo, colisões entre duas moléculas ocorrem aos bilhões por segundo, e em uma nuvem difusa o período entre colisões seja medido em décadas [13]. Adicionalmente, as faixas de temperaturas parecem indicar que a maioria das colisões não resulta em uma reação química [16]. É sabido, ainda, que processos de formação de moléculas poliatômicas podem realmente ocorrer em certos tipos de atmosferas estelares [19], que são regiões conhecidas, também, por serem locais de formação de partículas de poeira que são, posteriormente, lançadas ao espaço [20]. Estes argumentos, portanto, sugerem que as condições em atmosferas estelares são mais favoráveis a reações químicas e formação de elementos mais simples, por exibirem condições supostamente mais propícias, como densidades e temperaturas mais altas [16].

No entanto, apesar de estes argumentos parecerem fortes, tal cenário não está correto. As 150 moléculas encontradas no MI até o momento são uma evidência concreta de que uma variedade de processos químicos ocorre, mesmo em condições tão diversas das quais estamos habituados [13, 21]. No MI moléculas pequenas podem sofrer dissociação de duas formas: colisional e radiativa, esta última principalmente por fótons ultravioletas [22]. É pouco provável que processos colisionais em regiões exteriores às NI sejam responsáveis por dissociações moleculares, devido à baixíssima densidade de partículas nessas regiões e às temperaturas de apenas alguns Kelvins. Entretanto, embora seja verdade que algumas moléculas possam ser produzidas em atmosferas estelares e os gases e a

poeira ejetados de estrelas sejam os constituintes das NI, é também verdade que a radiação ultravioleta no espaço interestelar é suficientemente intensa para que ocorra fotodissociação de espécies moleculares simples em períodos de tempo muito pequenos se comparados ao tempo necessário para se deslocar de uma estrela para uma NI [23]. Dessa forma, o material formador das NI provavelmente consiste em átomos e partículas de poeira que sobrevivem à radiação ultravioleta. É, também, possível que hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – formados em estrelas – sejam moléculas grandes o bastante para resistirem à fotodissociação por ultravioleta por períodos de tempo mais extensos [16], mesmo porque há evidências de que tais moléculas podem se coagular formando condensados de tamanho maior, que podem ser pensados como pequenas partículas de carbono amorfo [24], o que garantiria um tempo de vida mais longo a estas moléculas [25].

Embora a densidade de partículas em uma NI seja bem menor que na Terra ou na atmosfera de uma estrela e as colisões entre partículas sejam medidas em décadas em uma nuvem difusa, é necessário levar em conta que no interior de nuvens densas as colisões podem ocorrer em questão de horas. Ademais, o tempo de vida de uma NI pode chegar a milhões de anos, tornando factível a idéia de que reações químicas podem ocorrer neste meio [13]. Por essas razões, moléculas complexas são freqüentemente observadas na parte mais interna de nuvens interestelares difusas ou, mais freqüentemente, em NI densas, onde a quantidade de matéria é suficiente para que a radiação ultravioleta seja absorvida em camadas exteriores, eliminando dissociações radiativas no interior, e a temperatura é baixa o suficiente para que dissociações colisionais também sejam desprezadas [3].

Embora estes argumentos sejam favoráveis à idéia de que as reações de formação de moléculas complexas podem ocorrer nas NI, há ainda duas questões

cruciais a serem discutidas: temperatura e barreiras energéticas. Em cinética química a taxa de reação é governada por uma superfície de energia potencial (SEP) sobre a qual a reação ocorre. Se há uma barreira energética apenas as moléculas com energias superiores conseguem sobrepujá-la e formar os produtos. A relação entre o coeficiente de reação k e a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.1)$$

onde E_a , a energia de ativação, é o parâmetro empírico relacionado à barreira e A é relacionado à frequência de colisões dos reagentes. Pode-se ver, portanto, que a temperatura desempenha papel importante na maioria das reações químicas – onde há uma barreira energética significativa – e que para a faixa de temperaturas das NI, segundo a equação de Arrhenius, o coeficiente de reação seria tão baixo que, mesmo o grande tempo de vida de uma NI não seria suficiente para justificar as abundâncias observadas. Adicionalmente, existem poucas reações estudadas com os parâmetros condizentes com as regiões de formação propostas e as que foram estudadas a temperaturas relevantes – inferiores a 200 K – acontecem quase instantaneamente à temperatura ambiente [26], ou seja, não apresentam barreira energética significativa. Tais argumentos restringem a gama de reações químicas viáveis em uma NI a uma pequena parcela, já que excluem as reações que apresentam barreira energética por considerá-las muito lentas em ambientes como o MI. No entanto, o recente trabalho de Shannon e cols. [27] contesta esta visão ao verificar um desvio na curva de Arrhenius, com uma aparente diminuição da barreira energética à medida que a temperatura diminui. Aparentemente, desvios da equação de Arrhenius não são

incomuns e são explicados com a idéia de que a reação não ocorre em um único passo, mas sim envolvendo uma espécie intermediária fracamente ligada formada pelos reagentes [28]. Estas espécies também justificam taxas de reação que aumentam com a diminuição da temperatura [29]. Entretanto, a proposta de Shannon e cols. vai além e diz que, para a reação entre o radical OH e metanol neutros, por eles estudada (e, provavelmente, para muitas outras), as baixas temperaturas ajudam a manter esta espécie intermediária ligada por tempo suficiente para que ocorra um processo quântico de tunelamento, onde todo o sistema atravessa a barreira e consegue formar os produtos. Nas CNTP este complexo ligado não é visto pois os próprios estados rotacionais e vibracionais das moléculas à temperatura ambiente são responsáveis pela destruição desta fraca ligação, inviabilizando o tunelamento. Desse ponto de vista muitas reações que, a princípio, seriam descartadas no MI são consideradas possíveis. Além disso, como os parâmetros utilizados para se estudar a maioria das reações até o momento correspondem às condições em nosso planeta, as reações químicas que ocorrem no MI representam um novo campo de pesquisa que inclui o estudo de todas as reações conhecidas, mas agora sob estas novas condições.

A compreensão dos processos de formação das estrelas é um dos principais desafios em astrofísica [30]. Atualmente, sabe-se que uma estrela é formada a partir de material interestelar e que a sucessão de eventos relacionados ao seu nascimento está intrinsecamente ligada às propriedades das nuvens estelares das quais se originaram [30]. Novas estrelas são formadas a partir de um “reservatório” de material interestelar, que nada mais é que uma NI, que mostra fortes contrastes com relação à densidade e temperatura, propiciando, assim, um ambiente favorável à formação estelar, pois certas quantidades de gás, ao perderem parte de

seu suporte magnético devido à inhomogeneidade do meio, tendem a se tornar gravitacionalmente instáveis e colapsar em regiões localizadas, aquecendo o suficiente para que processos nucleares se iniciem [16]. Uma vez no interior dessas estrelas, a matéria interestelar é submetida a sucessivas reações termonucleares, produzindo novos e mais pesados elementos. Uma fração dessa matéria é continuamente reintroduzida no MI através de ventos estelares, ou, de forma abrupta, por explosões de supernovas. Tais reintroduções de matéria são sempre acompanhadas de uma grande liberação de energia, gerando turbulências que contribuem para a inhomogeneidade do MI e contribuindo para semear novas NI que, por sua vez, serão o ambiente de nascimento de novas estrelas [3]. Portanto, é de consenso, atualmente, que as NI são, não somente, objetos dinâmicos [31] e um ambiente propício a reações químicas, mas também parte essencial de um grande processo cíclico de transferência de massa e energia onde estão incluídos o nascimento e a morte de estrelas, similar ao ciclo da água na Terra, onde o MI funciona como nossa atmosfera, “precipitando” estrelas que nascem e que, ao morrer, “evaporam” de volta ao MI e, assim como a Terra, que intercambia material com o espaço interplanetário, também a galáxia troca material com o espaço intergalático [32], como mostra a Figura 2.

Diante disso, moléculas encontradas no MI, notadamente nas NI podem ser utilizadas como sondas para se realizar observações e estudos químicos baseados em espectros para se avaliar características, condições físicas e tempos de vida destas fontes de matéria. Ademais, moléculas não observadas naturalmente na Terra também são de interesse por fornecerem informações sobre a complexidade molecular no universo [2].

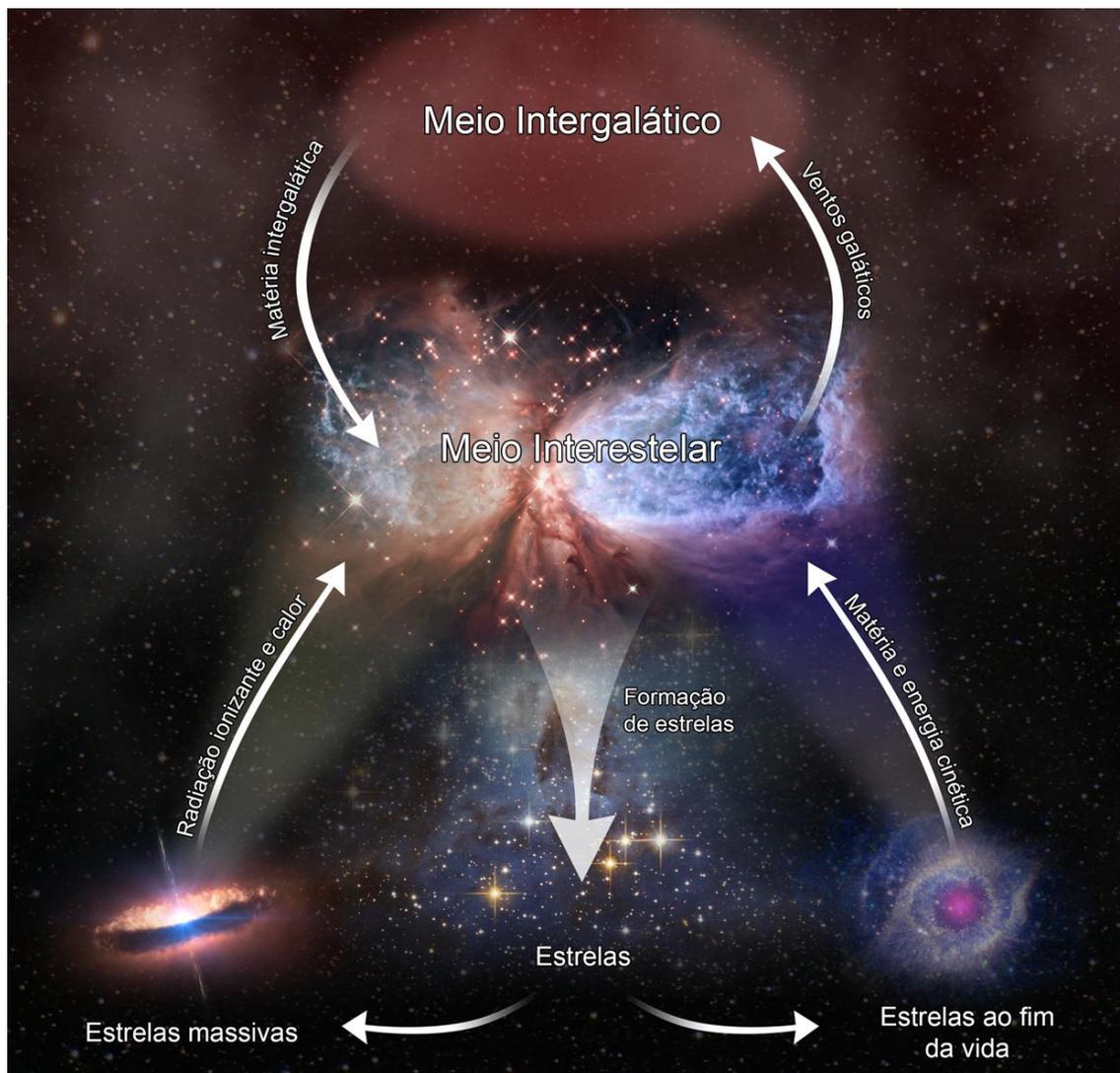


Figura 2: Ciclo de matéria e energia no MI, análogo ao ciclo da água na Terra. Novas estrelas são formadas a partir do material disponível no MI e “evaporam” de volta, reintroduzindo matéria e energia. Assim como a Terra intercambia material com o espaço interplanetário, o MI comuta matéria com o meio intergalático. Fonte: adaptada de [32].

Informações sobre as condições físicas nas NI podem ser obtidas a partir de modelos nos quais as abundâncias são calculadas a partir das taxas de formação e destruição das moléculas mediante reações químicas, pois as taxas de reações são dependentes de tais condições [2]. Dessa forma, a partir de meados do séc. XX o ramo da ciência conhecido como astroquímica iniciou a busca pelo entendimento de tais processos, com as tentativas de explicação das abundâncias de CH^+ , CH e CN com base em um equilíbrio não-termodinâmico [33, 34] considerando radiação

associativa, fotoionização, fotodissociação e recombinação dissociativa, embora não tenha obtido resultados satisfatórios ao reproduzir as abundâncias observadas [5], como, por exemplo, as de H_2 [35]. Tais resultados, juntamente com o conhecimento prévio de que esta molécula não poderia ser formada por processos de associação radiativa [36], já que, por regras de seleção, dois estados fundamentais de H incidentes não formam um estado ligado de H_2 [5], levaram os pesquisadores a voltarem suas atenções para outros processos. Assim, o foco foi direcionado à química na superfície dos grãos de poeira, que se tornou popular devido ao sucesso do modelo de catálise granular para o H_2 proposto por Hollenbach e Salpeter [37].

Entretanto, este modelo também não se mostrou livre de problemas, tanto devido às incertezas relativas à desconhecida composição dos grãos quanto ao fato de que a dessorção de moléculas mais pesadas que o H_2 parecer difícil, principalmente no interior de nuvens frias [38, 39]. Pouco tempo depois, Solomon e Klemperer [40] e Herbst e Klemperer [41] perceberam que algumas reações em fase gasosa entre íons e espécies moleculares poderiam ocorrer rapidamente, mesmo com as baixas temperaturas interestelares, fazendo com que a química interestelar ressurgisse.

A importância das colisões moleculares foi, também, reconhecida, primeiramente como um agente causador de *sputtering* nos grãos – ejeção de moléculas adsorvidas em uma superfície a partir do choque de uma ou mais moléculas incidentes – e pela correta explicação das abundâncias de Ca e Na em algumas nuvens difusas [42]. Atualmente, verifica-se que os estudos em fase gasosa e em superfícies granulares são de grande importância, pois é aceito que a química interestelar ocorre de ambas as formas na maioria das regiões onde moléculas são detectadas, à exceção da catálise granular em nuvens frias [5].

A astroquímica é uma ciência que está em constante redefinição à medida que novos dados de laboratório são confrontados com observações cada vez mais detalhadas, que revelam uma surpreendente complexidade química. Até algumas décadas atrás esta ciência se limitava a explicar – sobretudo qualitativamente – as espécies detectadas. Nos dias de hoje faz-se necessário o estudo das taxas de reação para a imensa quantidade de processos detectados, além da contínua identificação dos processos que ocorrem nas nuvens interestelares [5]. O nosso trabalho, portanto, tem como objetivo contribuir para a compreensão de alguns destes processos, ao empregar dados experimentais e simulações computacionais.

1.2 ALCOÓIS, FULERENOS E HÉLIO SUPERFLUIDO

Diante de todos estes argumentos a respeito da química que ocorre no MI, a escolha das espécies para a realização deste trabalho se deu, natural e principalmente, pela sua importância astrofísica e astroquímica. O metanol (CH_3OH) é uma das moléculas orgânicas mais simples e está entre as mais abundantes [27] em uma vasta gama de ambientes interestelares, sendo encontrado tanto em fase gasosa quanto sólida [20]. As abundâncias relativas à molécula de H_2 são: $\sim 3 \times 10^{-9}$ em nuvens frias escuras [43, 44] ($T \sim 10$ K) e também em nuvens menos densas e mais quentes [45]. Em protoestrelas¹ [46, 47] pouco massivas, com $T > 90$ K, observa-se abundância entre 10^{-9} e 10^{-7} [48, 49], enquanto que para núcleos quentes ($T \sim 100 - 300$ K), próximos a protoestrelas massivas, tem-se $10^{-7} - 10^{-6}$ [50, 51]. Ademais, é de consenso que esta molécula pode ser formada tanto por processos de

¹ Uma protoestrela é formada a partir da contração do gás de uma NI gigante e se caracteriza por um estágio inicial de formação estelar. A existência de protoestrelas foi inicialmente proposta pelo astrofísico Viktor Ambartsumian [47].

colisões íons-moléculas em fase gasosa – embora este processo não represente uma quantidade significativa na síntese desta espécie em regiões de formação de estrelas [48, 52] – quanto a partir da hidrogenação de CO em superfícies das camadas de gelo que revestem grãos de poeira – esta rota, sim, responsável pela maior quantidade de produção [53-56]. Ainda, metanol é uma molécula de grande importância em astroquímica, pois sua formação proporciona uma importante rota de síntese de moléculas orgânicas mais complexas que podem tomar parte na formação de novos sistemas solares [2, 57].

Pode-se pensar que a escolha do etanol (C_2H_5OH) como segunda espécie de estudo foi imediata por ser a molécula orgânica subsequente ao metanol em ordem de complexidade. No entanto, o interesse por esta molécula não se restringe a esta questão, pois apesar de etanol, até o momento, não ser observado em nuvens escuras [20], está presente em regiões de formação de estrelas com abundância em fase gasosa estimada entre 10^{-8} [58] e 10^{-6} [59], sendo que as menores abundâncias não podem ser reproduzidas pelos modelos químicos de fase gasosa [60, 61], mesmo considerando o sistema sob as condições mais favoráveis [62], de modo que as evidências apontam que, de forma análoga ao metanol, etanol pode ser formado muito mais eficientemente a partir da química em superfícies de grãos de poeira. É possível, ainda, que alcoóis mais complexos possam ser formados a partir de mecanismos semelhantes [56].

Após formados, é possível que o metanol e o etanol evaporem das superfícies e tomem caminhos de reação específicos em fase gasosa que podem explicar, por exemplo, as abundâncias observadas em núcleos quentes para moléculas mais complexas, como o éter dimetílico ($(CH_3)_2O$), éter dietílico ($(C_2H_5)_2O$), metanoato de metila ($HCOOCH_3$), cetena ou etenona (CH_2CO) e acetaldeído ou

etanal (CH_3CHO), além de proporcionarem diferenciação a nível molecular para diferentes núcleos quentes [56].

Por sua vez, fulerenos apresentam características físicas e químicas únicas e sua detecção e identificação de seus locais de formação são consideradas prioridades em química orgânica [63]. Apesar de há vários anos ocorrerem buscas de uma confirmação definitiva da presença dessa molécula no MI, devido a alguns resultados sugestivos [64], evidências concretas somente foram obtidas recentemente, quando da detecção dessa espécie em nebulosas planetárias jovens [63] e no MI [65]. É sabido que alguns tipos de grãos de poeira encontrados nas NI podem ser formados em regiões estelares através de processos de nucleação que transformam gás atômico em moléculas ou aglomerados, resultando em mais de 60 espécies individuais encontradas até o momento, dentre elas, fulerenos [63]. Por representar, então, um dos possíveis tipos de grãos de poeira e por ser encontrado no MI, o C_{60} se torna um excelente candidato a estudos conjuntos com os alcoóis, pois como a principal rota de formação de alcoóis é através de superfícies, o estudo das interações deste álcool com a superfície do C_{60} é de grande interesse astroquímico.

Para a formação dos aglomerados alcoólicos puros ou com C_{60} foi utilizado gás hélio resfriado e expandido através de um orifício. Apesar de existirem outras técnicas de formação de aglomerados utilizando outras espécies, como por exemplo, argônio, a utilização de hélio se mostrou extremamente vantajosa, visto que seu processo de expansão resulta em uma temperatura final de $\sim 0,4$ K, criando um ambiente que simula as condições extremas de temperatura encontradas no MI, de modo que a química observada nas gotículas pode ser considerada análoga àquela que acontece no interior das NI. Ademais, a essa temperatura o hélio entra em estado

superfluido que, por apresentar viscosidade virtualmente nula, não interfere na mobilidade dos dopantes no interior da gotícula, ainda que estes se posicionem em regiões bem definidas do aglomerado de He (interior / superfície). Ademais, o He superfluido se mostra importante também como método de arrefecimento, retirando o excesso de energia advindo do processo de ionização que pode levar a quebras de ligações químicas, resultando em espécies que não são observadas em estudos em fase gasosa, por não resistirem ao excesso de energia. Além disso, o hélio também apresenta papel fundamental no processo de ionização dos dopantes, através de processos ressonantes de transferência de carga por He^+ ou ainda por ionização do tipo *penning* por He^* .

1.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA DE AGLOMERADOS IONIZADOS

A espectrometria de massa é uma técnica de medida da massa de átomos, moléculas e aglomerados através de sua conversão em íons. É, também, possível, freqüentemente, extrair informações a respeito da estrutura dos compostos, dinâmica de reações, propriedades físicas como energias de ionização e aparecimento, entalpia, afinidades protônicas e iônicas, além de permitir a verificação de previsões teóricas. Esta técnica é, portanto, uma das mais versáteis atualmente, utilizada em várias áreas, como por exemplo, física, química, medicina, ciências farmacêuticas, geologia, astroquímica, física nuclear, ciência de materiais, arqueologia, ciências forenses e ambientais e até mesmo na indústria petrolífera [66].

Um espectro de massa de um aglomerado molecular puro ionizado normalmente consiste de picos igualmente espaçados pelo valor da massa do monômero, onde a informação mais relevante obtida é a razão m/z do aglomerado

ionizado, que permite que fórmulas empíricas sejam designadas aos diferentes picos. Entretanto, uma peculiaridade desta técnica reside no fato de que o espectro não fornece informações diretas a respeito da estrutura ou da origem dos íons, fato que pode ser contornado a partir do exame das distribuições de intensidades dos aglomerados, ou seja, da intensidade do sinal de um determinado aglomerado em função de seu tamanho ou número de moléculas [67].

De maneira geral, as intensidades relativas aos aglomerados ionizados tendem a variar de maneira suave com respeito ao número de moléculas, com as intensidades seguindo alguma distribuição característica à medida que o tamanho aumenta. Naturalmente, deslocamentos desta distribuição são observados como função das condições experimentais, mas, ainda assim, as intensidades tendem a permanecer suaves. No entanto, esta não é uma regra geral e anomalias nos valores de intensidade ocorrendo para aglomerados de tamanho específico – os chamados “números mágicos” – são uma característica essencial para a compreensão de vários sistemas [67], já que, atualmente, é aceito que a distribuição dos aglomerados ionizados é um reflexo direto da estabilidade relativa dos mesmos [68]. Portanto, os números mágicos são quase sempre associados a alguma mudança abrupta na energia de ligação de monômeros individuais com respeito ao aglomerado ionizado e são esperados sempre que há alguma mudança súbita nos valores de variação de energias de ligação [67].

Em síntese, o aparecimento de números mágicos é uma consequência direta dos processos subseqüentes à ionização. A cinética destes procesos é bastante sensível às variações nas energias de ligação do aglomerado e, portanto, estas reações subseqüentes são determinantes no tamanho final de uma gotícula. Ainda,

números mágicos são um sinal da existência de um aglomerado particularmente estável no que tange à mudanças nos valores de energias de ligação [67].

1.4 AGLOMERADOS ALCOÓLICOS IONIZADOS

O estudo de aglomerados de metanol, mais especificamente aglomerados protonados, data da segunda metade do séc XX, quando foi primeiramente estabelecido como o produto dominante em processos de ionização de aglomerados pequenos de metanol, tanto por impacto de elétrons ou por fotoionização [69-71]. É possível agrupar os estudos de aglomerados alcoólicos ionizados em três categorias: estudos iniciais por ionização de multi-fótons [72-74], estudos mais recentes de ionização por fóton simples VUV próximos ao limiar [75-77] e investigações por impacto de elétrons [78-81].

Notadamente, Morgan e Castleman [72], ao conduzirem experimentos de ionização por multi-fótons produzindo aglomerados protonados de metanol, detectaram uma reação química ocorrendo para dímeros $((\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+)$ com ejeção de uma molécula neutra de água, embora nenhuma reação desse tipo tenha sido detectada para aglomerados de tamanho maior. Posteriormente, Morgan e cols. [73] observaram eliminação de éter dimetílico (DME – do inglês *dimethyl ether*) juntamente com metanol, com retenção de água no interior de aglomerados contendo pelo menos sete moléculas do álcool.

Mais recentemente, foram promovidos vários estudos espectroscópicos de pequenos aglomerados protonados mistos de metanol e água que auxiliam a compreensão tanto da estrutura do complexo quanto da localização da carga, como

por exemplo, $H^+(CH_3OH)(H_2O)_{1-6}$ [82], $H^+(CH_3OH)_m(H_2O)_n$, com $m + n = 4$ [83] e $H^+(CH_3OH)_m(H_2O)_n$, com $m = 1 - 4$ e $n = 4 - 22$ [84].

O trabalho de Ellis e cols. na investigação de aglomerados alcoólicos merece destaque pelas similaridades com respeito ao procedimento experimental adotado no presente estudo. Utilizando uma fonte pulsada para a obtenção dos aglomerados de He superfluido, investigaram padrões de fragmentação de monômeros alcoólicos e de éteres, via impacto de elétrons e espectrometria de massa, comparando-os com estudos anteriores em fase gasosa [85]. Também conduziram medidas espectrométricas por impacto de elétrons de aglomerados alcoólicos de tamanho pequeno contendo alcoóis primários – dentre eles metanol e etanol – secundários e terciários, onde observaram, para o metanol, grande intensidade para o íon pai e, também, a estrutura $(CH_3OH)_nH_3O^+$ [86], inicialmente reportada em trabalhos anteriores [73, 79].

Neste trabalho foram estudados pela primeira vez aglomerados puros de metanol e etanol com até 100 monômeros, um tamanho muito maior que os estudados previamente (entre um e desessete [79, 85, 86]). Foram encontradas evidências de padrões específicos de quebras de ligações e também de reações químicas acontecendo a temperaturas extremamente baixas, onde poucas evidências concretas deste tipo de atividade química haviam sido registradas até o momento [86]. O estudo de gotículas formadas com a utilização de He superfluido contendo C_{60} e alcoóis, também realizado pela primeira vez, evidenciou mudanças nos canais de reação verificados para aglomerados alcoólicos puros, tendo em vista que neste cenário, o C_{60} faz o papel da superfície de um grão de poeira interestelar. Adicionalmente, canais de reação específicos do fulereno com alcoóis também mostraram-se suprimidos quando da interação com aglomerados alcoólicos grandes.

Estas informações, portanto, se mostraram importantes na compreensão da eficiência de canais de reação em fase gasosa (aglomerados puros) e em superfícies (aglomerados contendo C₆₀), visto que uma comparação direta entre os dois sistemas pôde ser realizada.

1.5 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS PELO MÉTODO DE MECÂNICA MOLECULAR

Pari passu aos procedimentos experimentais, foram conduzidas simulações computacionais envolvendo o método de Mecânica Molecular, de Norman L. Allinger [87], com a utilização do campo de forças MM2 e do *software* ChemBio3D Ultra 12.0. Apesar de este ser um trabalho essencialmente experimental, as informações obtidas através das simulações foram valiosas por proporcionarem *insights* que auxiliaram as tomadas de decisões experimentais e também as interpretações dos resultados obtidos. Os métodos computacionais usualmente utilizados em experimentos desta espécie são os que se baseiam na mecânica quântica. Até onde nos consta, foi a primeira vez que Mecânica Molecular foi empregada em conjunto com o estudo de aglomerados ionizados de He dopados, revelando-se uma poderosa ferramenta para físicos experimentais, sobretudo por apresentar resultados mais rápidos e, na maioria dos casos, em boa concordância com métodos mais recentes – o que se tornou uma valiosa adição para o estudo de aglomerados de tamanho grande, onde cálculos sofisticados, embora mais precisos, demandariam quantidade extremamente maior de tempo e proporcionariam, em essência, os mesmos *insights*. Nas poucas situações em que maior precisão fez-se

necessária, colaboradores forneceram cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*).

1.6 ESTRUTURA DESTE TRABALHO

Esta tese está dividida em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução. O segundo capítulo discorre sobre simulações computacionais e o método utilizado neste trabalho, apresentando algumas de suas particularidades. No terceiro capítulo encontra-se uma revisão dos aglomerados de Hélio superfluido e suas principais características, como sua formação, propriedades e processos de ionização. O aparato experimental é, por sua vez, descrito no quarto capítulo, onde todas as suas partes são descritas em detalhes. O quinto capítulo reserva-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos tanto pelos experimentos quanto pelas simulações computacionais, onde são propostos, entre outros processos, possíveis canais de reação e mecanismos químicos para explicar tanto os espectros obtidos quanto a atividade química no MI relativa às espécies estudadas. O sexto capítulo é destinado à conclusão e às disposições finais. No Apêndice A é apresentado um estudo detalhado do método computacional utilizado, enquanto que no Apêndice B são apresentadas as expressões utilizadas pelo *software* ChemBio3D para o cálculo de energias estéricas, com seus parâmetros específicos. Por fim, no Apêndice C são apresentados os artigos publicados como consequência do processo de doutoramento, que incluem os objetos de estudo citados nesta tese bem como outros não tratados neste trabalho.

II. Simulações Computacionais

2 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

A química computacional pode ser definida como a aplicação de princípios matemáticos e teóricos visando a solução de problemas químicos [88]. Pode-se dizer, ainda, que ela permite a exploração de moléculas quando uma investigação experimental não se faz possível ou é inviável [89]. Embora o presente trabalho seja fundamentalmente experimental, verificou-se a necessidade de realizar paralelamente simulações computacionais a fim de modelar, verificar e corroborar as hipóteses formuladas.

As simulações presentes neste trabalho foram realizadas em um computador portátil Asus G53S-X com processador Intel Core-i7 2670QM de 2.2 GHz, 8GB de memória R.A.M. e chip de vídeo Nvidia GeForce 560M (2GB). Utilizou-se o *software* comercial ChemBio3D Ultra 12.0, parte integrante da suíte ChemBio Office 2010 produzida pela empresa CambridgeSoft (vendida em 2011 para a PerkinElmer Informatics). Este programa utiliza o método denominado Mecânica Molecular (MM) para a realização de cálculos e se baseia essencialmente em uma versão modificada do campo de forças MM2, desenvolvido por Allinger [90], que é tratado em detalhes no Apêndice A deste trabalho. Por versão modificada entende-se que alguns parâmetros utilizados nos cálculos foram tomados de outros autores ou até mesmo modificados pela CambridgeSoft, não sendo, portanto, idênticos àqueles propostos originalmente por Allinger. Entretanto, tais alterações são mínimas e o campo de forças é, em sua maioria, idêntico ao MM2 original.

Utilizado também por químicos e biólogos, ChemBio3D destaca-se como uma poderosa ferramenta para modelamento, cálculos e visualizações de moléculas, capaz de realizar cálculos para espécies complexas ou grandes conjuntos

moleculares sem a necessidade de computadores de alto desempenho ou placas gráficas de última geração. A utilização do método de MM aliada às aquisições experimentais se mostra eficiente na determinação de caminhos de reações químicas, bem como produtos intermediários e finais [91], embora não seja possível simular a reação química propriamente dita, já que o método não trata a parte eletrônica de maneira explícita. No entanto, é possível estudar propriedades químicas e termodinâmicas dos reagentes e dos candidatos a produtos intermediários e finais separadamente, fazendo com que a união de todos estes passos individuais permita o estudo de uma reação completa. O *software* ChemBio3D também é capaz de realizar cálculos de MM utilizando o campo de forças Merck Molecular Force Field 94, ou simplesmente MMFF94. Como este trabalho se restringe exclusivamente ao campo MM2, menções ao MMFF94 terão caráter simplesmente elucidativo.

Modelos descritos pela MM são também úteis no estudo de estruturas, energias conformacionais e propriedades moleculares tais como frequências vibracionais, entropias conformacionais e momentos de dipolo. A principal característica deste modelo, que é o tratamento implícito dado à estrutura eletrônica, o torna muito mais rápido que os métodos baseados em mecânica quântica. Isso faz com que, para sistemas grandes, como por exemplo, proteínas e ácidos nucleicos, a MM seja uma das poucas escolhas práticas, visto que outros métodos demandariam computadores extremamente poderosos e, ainda assim, exigiriam grande quantidade de tempo [92].

Por ser eficiente para o cálculo de propriedades moleculares e conformacionais, o método de MM (MM2) aliado ao *software* ChemBio3D Ultra 12.0 vem sendo empregado em várias linhas de pesquisa onde a disposição tridimensional dos átomos se faz importante, como, por exemplo, na interpretação de resultados

experimentais advindos da espectroscopia por ressonância nuclear magnética e cristalografia de raios-x em antioxidantes [93] e agentes potenciais contra o vírus da imunodeficiência humana (HIV – do inglês *human immunodeficiency virus*) [94, 95]. Encontram-se, também, na literatura, cálculos MM2 para a interpretação de resultados de espectroscopia Raman em superfícies para a molécula de dinucleotídeo nicotinamida-adenina (NAD), importante em muitas reações enzimáticas presentes em organismos vivos [96]. Em estudos farmacopeicos, MM é uma importante ferramenta de investigação de acoplamento de compostos em proteínas, informação importante para o desenvolvimento de fármacos mais eficientes, por exemplo, na transposição de membranas celulares e na entrega de átomos ou princípios ativos em sítios moleculares específicos. Tais estudos empregam-se, notadamente, ao desenvolvimento de medicamentos para o combate ao câncer [97]. O método é, ainda, viável para pesquisas envolvendo polímeros, como por exemplo, na formação e estabilidade de vesículas formadas em meios aquosos [98].

Apesar de trabalhar nativamente com MM, o *software* ChemBio3D também é capaz de realizar cálculos *ab-initio* via *plug-ins*, como é o caso do trabalho teórico de Radovic, que investigou a adsorção de CO₂ em camadas de grafeno com a utilização da teoria do funcional da densidade com o conjunto de bases 6-31G(d) e o pacote de *software* Gaussian em conjunto com o Chem3D (versão 7.0, anterior ao ChemBio3D 12.0 utilizado neste trabalho) [99]. É possível observar, portanto, que tanto o programa quanto o método matemático por ele utilizado são computacionalmente baratos, flexíveis e se adaptam bem às mais variadas linhas de pesquisa.

A química computacional engloba uma variedade de métodos matemáticos que podem ser divididos em duas categorias distintas: os que utilizam Mecânica

Clássica – conhecidos como métodos de Mecânica Molecular (MM) – e os que se valem da Mecânica Quântica (MQ). Enquanto esta faz uso da equação de Schrödinger para descrever moléculas com tratamento explícito no que tange à estrutura eletrônica, aquela aplica as leis da mecânica newtoniana para átomos e moléculas sem levar em consideração explícita a estrutura eletrônica. Ainda, os métodos em Mecânica Quântica podem ser subdivididos em Métodos Semi-empíricos e *Ab Initio* [89], como evidenciado na Figura 3.

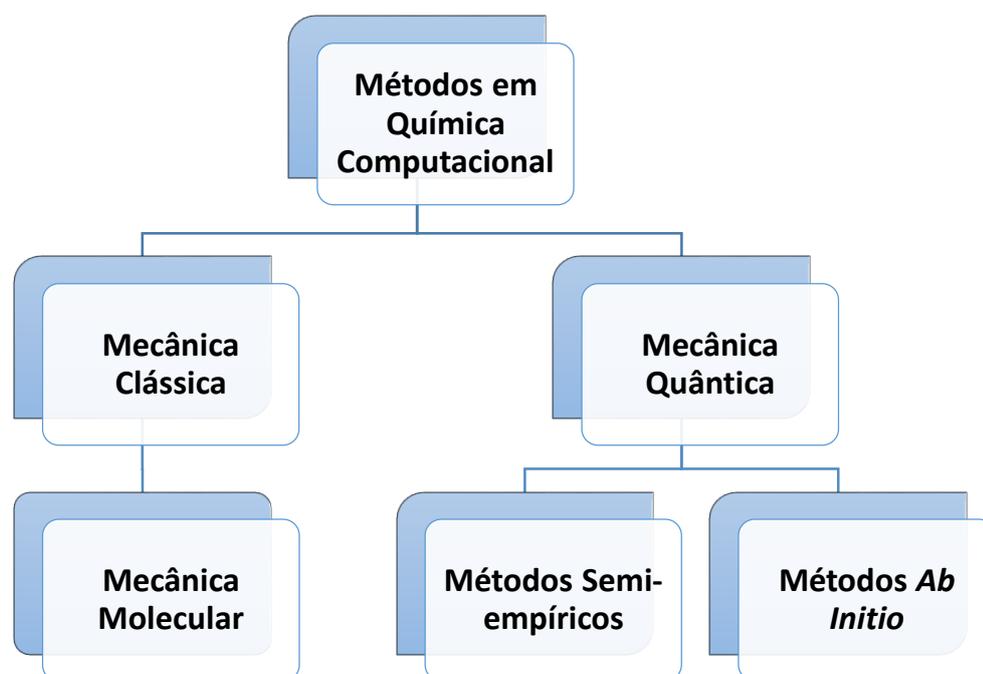


Figura 3: Métodos em Química Computacional. Fonte: adaptada de [89].

2.1 MÉTODOS BASEADOS EM MECÂNICA QUÂNTICA

Os métodos em Mecânica Quântica surgiram por conta da grande dificuldade ou impossibilidade de resolução analítica da equação de Schrödinger para átomos que não o Hidrogênio. Os métodos semi-empíricos, por exemplo, baseiam-se na idéia de que, se há a impossibilidade de solução da equação de Schrödinger como se esperaria, resolve-se da “melhor maneira possível”, simplificando a equação de modo a eliminar as partes mais intratáveis do cálculo – por exemplo, limitando as escolhas de orbitais moleculares ou considerando somente elétrons de valência [88] – e realizando ajustes empíricos quando possível para que os erros introduzidos pelas aproximações sejam minimizados [100]. Como exemplo, tem-se o método Hartree-Fock ou método do Campo Auto-consistente (SCF – do inglês *self consistent field*).

Os métodos *Ab Initio*, por sua vez, por proporcionarem a melhor aproximação matemática ao sistema real, são os métodos mais precisos e consistentes. O próprio termo *Ab Initio* – do latim “do início” ou, mais apropriadamente, “dos primeiros princípios” – atesta que os cálculos são realizados com base somente nas leis da Mecânica Quântica e suas constantes fundamentais, sem suposições adicionais ou modelos especiais, como é o caso dos métodos de Orbitais Moleculares (MO – do inglês *Molecular Orbitals*). No entanto, apesar de se mostrarem precisos em predições de propriedades para uma extensa gama de sistemas químicos, os métodos de MO *Ab Initio* são conhecidos por serem computacionalmente caros, ou seja, demandarem alto poder de processamento para os cálculos, dependendo da precisão desejada e do conjunto de bases adotado [88].

Apesar de uma grande quantidade dos funcionais mais comuns utilizarem parâmetros advindos de dados empíricos ou de outros cálculos, os métodos de Teoria

do Funcional da Densidade, são comumente classificados como *Ab Initio*, pelo fato de serem capazes de determinar a estrutura eletrônica molecular. A DFT é baseada no teorema de Hohenberg-Kohn, que afirma que a energia total de um sistema em seu estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do sistema. A menos de algumas particularidades, pode-se afirmar que a DFT é apta, em princípio, para o tratamento de toda tabela periódica [100].

2.2 MECÂNICA MOLECULAR

Como afirmado anteriormente, Mecânica Molecular é um método onde são usados princípios de mecânica clássica ou newtoniana para descrever estrutura e propriedades de moléculas [100].

Um modelo molecular extremamente básico é aquele onde massas são mantidas unidas por molas. Neste modelo todas as propriedades estudadas são também vistas a partir do ponto de vista clássico e, embora possa se acreditar que esta seja uma interpretação bastante trivial e até mesmo simplória de um sistema molecular, ela se mostra capaz de fornecer uma maneira de compreender as propriedades das moléculas da mesma forma que compreendemos as propriedades dos objetos cotidianos. Assim, é possível representar moléculas em termos de um sistema clássico de simples compreensão e que permite cálculos quantitativos de propriedades, propiciando certo grau de entendimento do sistema. Originalmente esta abordagem foi utilizada para a interpretação de espectros vibracionais. Todavia, com o advento e evolução dos computadores, verificou-se ser possível extrair uma quantidade significativa de informações moleculares a partir desta técnica, como por exemplo, propriedades características de átomos e moléculas [100]. A expressão

“Mecânica Molecular” foi cunhada [101], portanto, para denominar os procedimentos usados para descrever átomos e moléculas essencialmente por mecânica newtoniana [102].

Apesar de o método se mostrar eficiente para descrever os sistemas de interesse, é necessário enfatizar que a simples descrição de uma molécula não o torna útil. Há, ainda, a necessidade de realizar previsões para sistemas desconhecidos. Para tanto, a MM assume que várias propriedades de átomos e ligações químicas são transferíveis de uma molécula a outra. Dessa forma é possível determinar um conjunto de propriedades, como por exemplo, ângulos e comprimentos de ligações, a partir de moléculas simples e na forma de um conjunto de constantes que pode ser transferido para outras moléculas. Naturalmente, não se tem, *a priori*, nenhuma garantia de que esta suposição possa ser feita. No entanto, o confronto dos resultados de MM com os valores experimentais obtidos ao longo de anos demonstra que o método é, de fato, viável. Ademais, como vem sendo constantemente aperfeiçoado, concordâncias cada vez melhores com os experimentos vêm sendo encontradas e, atualmente, pode-se dizer que a MM é, na maioria dos casos, competitiva com as melhores teorias e experimentos, no que tange à estrutura e propriedades moleculares [100].

Naturalmente, por não considerar a estrutura eletrônica na maioria dos casos [103], este método não é, necessariamente, a melhor maneira de tratar todos os sistemas, embora seja a maneira mais conveniente. Para Allinger, por exemplo, MM “deve ser usada quando possível”, ao passo que “métodos em MQ devem ser usados quando necessário”, certificando-se de conhecer a diferença entre os dois casos [100].

Ao serem consideradas como uma coleção de átomos ligados por forças elásticas ou harmônicas, as moléculas podem ter tais forças descritas por funções de

energia potencial elástica de características estruturais, como por exemplo, tamanho e ângulo de ligação, interações entre não-ligantes, etc. A soma de todas estas energias potenciais é denominada campo de força ou *force field*. A energia E da molécula neste campo de força advém de variações das posições atômicas com respeito às posições de equilíbrio definidas e podem ser aproximadas pela soma de cada contribuição energética, a saber:

$$E = E_s + E_b + E_\omega + E_{cross} + E_{VDW} + E_{el} + E_{Hb} \dots, \quad (2.1)$$

onde E é denominada energia “estérica”, ou seja, relativa à organização espacial dos átomos. Os valores de E não têm significado como quantidades absolutas, ou seja, não proporcionam informações entre moléculas ou sistemas diferentes. Podem somente ser utilizados para realizar comparações da tensão ou deformação entre duas ou mais conformações de um mesmo sistema. Portanto, não existe sentido em comparar valores de energia estérica para, por exemplo, duas moléculas diferentes, embora esta grandeza, quando utilizada para comparar duas conformações de uma mesma molécula nos informe a mais estável. No segundo membro da equação (2.1), E_s é a energia relativa à compressão ou estiramento de uma ligação entre átomos diretamente ligados, E_b é a energia referente à flexão do ângulo formado entre dois átomos adjacentes a um terceiro, E_ω refere-se à diferença de energia quando da torção de uma ligação ou, de maneira mais formal, quando da rotação entre átomos que formam um ângulo diedro. E_{cross} é responsável por acoplamentos entre diferentes graus de liberdade, como por exemplo, flexões angulares e estiramentos.

Daí em diante surgem os termos relativos às interações entre átomos que não realizam ligações químicas entre si, podendo ser tanto intramoleculares quanto

intermoleculares. Estes termos são de extrema importância neste trabalho, que trata de aglomerados moleculares, já que as moléculas nesta configuração só são mantidas unidas pela ação de forças intermoleculares – caso estas forças não existissem o aglomerado se desfaria. Assim, E_{VDW} é o termo referente às repulsões entre átomos que estão muito próximos e atrações de longo alcance por forças de dispersão (interação de van der Waals) [89, 103], E_{el} é o termo que se encarrega das interações eletrostáticas e E_{Hb} refere-se às ligações de hidrogênio [104]. Termos adicionais, referentes a outros refinamentos da teoria, podem ser também incluídos, como por exemplo, quadrupolos ou flexões fora de um plano específico, a fim de aumentar a precisão do método, dependendo do conjunto de átomos ou moléculas objetos de estudo. Entretanto, como cada campo de força específico se baseia em parâmetros para descrever a energia total de um sistema, sua otimização é feita para cada conjunto particular de funções de energia potencial, o que torna os parâmetros intransferíveis entre campos de forças diferentes [89]. A Figura 4, a seguir, ilustra as principais características moleculares tratadas pelo método de MM:

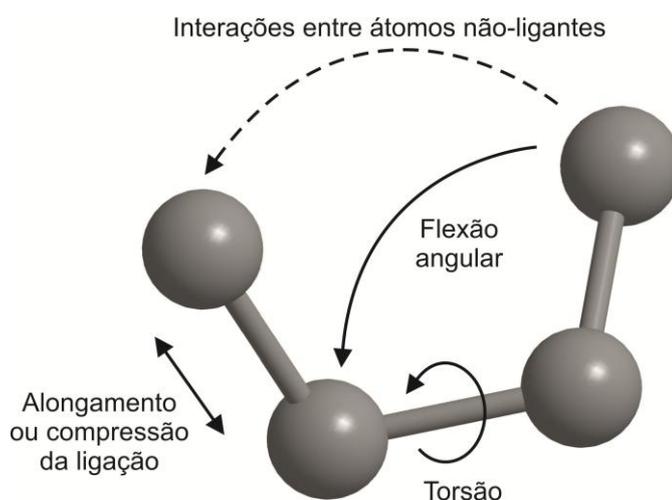


Figura 4: Algumas características moleculares tratadas pelo método de Mecânica Molecular. Fonte: adaptada de [89].

Como mencionado anteriormente, as descrições matemáticas presentes no método de MM são capazes de descrever casos de interações tanto intramoleculares quanto intermoleculares. Para boa compreensão, a Tabela 1, a seguir, esquematiza os tipos de interações como intra ou intermolecular, além de evidenciar as situações nas quais os átomos envolvidos realizam ligações químicas entre si ou não.

Tabela 1: Classificação das interações descritas pelo método MM2.

Tipo de interação		Intra	Inter	Ligantes	Não-Ligantes
Compressão-estiramento	E_s	✓		✓	
Flexão angular	E_b	✓		✓	
Torção molecular	E_ω	✓		✓	
Acoplamentos	E_{cross}	✓		✓	
Interações de van der Waals	E_{VDW}	✓	✓		✓
Interações eletrostáticas	E_{el}	✓	✓		✓
Ligações de Hidrogênio	E_{Hb}	✓	✓		✓

É importante, também, ter claro que E é somente uma medida da “tensão” intramolecular relativa a uma situação ou conformação hipotética e não apresenta significado como grandeza absoluta, sendo utilizada somente em comparações com outras conformações do mesmo sistema. O que realmente importa para a interpretação é a soma dos parâmetros relativos àquele método MM específico. Portanto, diferenças em E para diferentes geometrias de uma mesma molécula são as grandezas apropriadas para comparações com propriedades físicas observáveis experimentalmente [103].

Uma vez construído o campo de forças e escolhidos todos os valores dos parâmetros no equilíbrio (tamanho e ângulos das ligações, ângulos diedros, etc.) uma geometria molecular de prova é proposta em termos das coordenadas atômicas e um

valor inicial da energia estérica é calculado. A seguir, por métodos gradientes ou analíticos a geometria é otimizada, ou seja, E é minimizada e a tensão inerente ao sistema é renderizada como a menor possível e distribuída entre cada parcela, de acordo com (2.1).

O princípio básico da MM é o fato de que o campo de forças deve ser um modelo computacional que descreve uma superfície de energia potencial para todos os graus de liberdade internos em uma molécula. A parametrização do campo, portanto, depende fortemente de dados experimentais coletados ao longo de anos. Assim, para a construção de um campo confiável, uma criteriosa escolha dos dados deve ser realizada, já que a segurança do método não pode ser melhor que a dos dados utilizados para a parametrização [103].

2.2.1 Superfícies de energia potencial

A soma de todas as parcelas de (2.1) resulta em uma superfície de energia potencial (SEP) multidimensional, com as posições atômicas como variáveis, que abrange todos os graus de liberdade abordados na descrição. A SEP é, portanto, a síntese de todas as interações entre átomos em uma molécula ou conjunto de moléculas. Caracterizando-se pelo ponto de partida de todos os cálculos, todas as informações químicas e estruturais a respeito do sistema são dela extraídas.

Existem três áreas de interesse principais em SEP's, a saber: mínimo global, mínimo local e ponto de sela. O ponto de mínimo global (MG) representa a conformação mais estável, onde a energia é a mais baixa possível. Cada molécula ou sistema pode apresentar apenas um mínimo global. Por sua vez um ponto de mínimo local (ML) se caracteriza por ser um extremo de mínimo adicional do sistema, embora

seu valor de energia seja necessariamente maior que o do mínimo global. ML's também se caracterizam por regiões onde uma mudança na geometria em qualquer direção resulta em uma conformação mais energética. Por sua vez, um ponto de sela (Psela) é um ponto estacionário entre dois mínimos de energia. Também é definido como o ponto na SEP no qual a energia aumenta em todas as direções exceto uma, e para o qual a inclinação, ou a primeira derivada, é zero. Todos os mínimos na SEP de uma molécula ou sistema representam pontos estacionários estáveis onde a resultante das forças em cada átomo é igual a zero. O MG representa a conformação mais estável, os ML, as de estabilidade menor e os Psela's representam conformações de transição entre mínimos.

De maneira geral, os métodos em MM seguem três passos básicos para os cálculos (seção 2.2.5): Primeiramente, realiza-se o cálculo da energia de ponto único (*single point energy*), que se caracteriza pelo valor de E em (2.1), ou seja, o valor da SEP, para uma dada configuração espacial inicial. A seguir ocorre a otimização da geometria molecular – uma modificação sistemática das coordenadas de cada átomo do modelo na busca de uma geometria onde as forças que atuam em cada átomo sejam essencialmente zero. Isto equivale a dizer que o método busca um arranjo tridimensional do modelo que representa um mínimo local (ou global) de energia, ou ainda, busca uma geometria molecular estável sem que se tenha que cruzar uma barreira energética conformacional. Por fim, o método extrai propriedades físicas e químicas a partir do modelo otimizado, tais como carga, momento de dipolo e calor de formação [89].

Em simulações computacionais um dos maiores desafios consiste no cálculo das energias eletrônicas de uma dada configuração para a obtenção de uma superfície de energia potencial. No entanto, métodos envolvendo campos de força são

capazes de evitar estas dificuldades ao tratar a energia eletrônica como uma função paramétrica das coordenadas atômicas e definindo os parâmetros de modo que os resultados sejam coniventes com as observações ou cálculos computacionais de alto nível. Como os elétrons não são considerados como partículas individuais, as informações a respeito das ligações devem ser fornecidas de forma explícita, ou seja, ao contrário de outros métodos, não são as soluções da equação de Schrödinger. Adicionalmente, ao tratar a dinâmica molecular (DM) sob uma aproximação newtoniana (ver seção 2.3 e Apêndice A), a MM também negligencia os aspectos quânticos do movimento nuclear. Assim, em um tratamento independente do tempo, o problema se reduz ao cálculo das energias para uma determinada geometria. Dessa forma, faz-se necessário encontrar os pontos de mínimo da função de energia potencial a fim de descobrir as conformações moleculares mais estáveis [104].

2.2.2 Tipos Atômicos

Um tipo atômico é um parâmetro característico de cálculos MM e, ao contrário do que o nome pode sugerir, é mais que simplesmente o tipo de elemento que representa, levando, também, em conta o grupo funcional ao qual o átomo pertence e sua localização no modelo. O uso desta técnica se faz necessário para garantir a transferibilidade dos resultados, visto que, do ponto de vista da MM, a dependência dos parâmetros relativos a um elemento também está ligada aos átomos vizinhos, com os quais ligações ou interações são realizadas. Parâmetros obtidos para um determinado átomo em uma molécula são válidos somente para as mesmas condições, ou seja, quando este átomo se encontra no mesmo radical, e mais: na mesma posição relativa dentro deste radical, isto é, realizando ligações com os

mesmos elementos. Por exemplo, um átomo de carbono em um grupo carboxila é representado por um tipo atômico diferente de o de um átomo de carbono de um grupo alquila. Assim, a escolha dos parâmetros antes do início dos cálculos se dá com base em uma tabela de tipos atômicos, onde todos os parâmetros se relacionam com a situação do átomo para aquele caso específico. Só é possível, portanto, iniciar os cálculos depois que todos os átomos do sistema tenham sido identificados. Por exemplo, o campo MM2 utilizado neste trabalho faz uso de nove tipos diferentes para descrever ligações do hidrogênio com outro hidrogênio, alcoóis, aminas, ácidos carboxílicos, etc.

O *software* ChemBio 3D permite que novos tipos atômicos sejam inseridos na base de dados para representar átomos que porventura não tenham sido descritos, mas é importante salientar que o acréscimo destes parâmetros deve ser feito com base em averiguações anteriores, tanto experimentais, quanto por cálculos provenientes de métodos envolvendo MQ.

2.2.3 Interações de van der Waals e átomos esféricos

De maneira geral o método MM2 considera os átomos como esféricos ou “praticamente esféricos” (ver Apêndice A – seção A.5). No entanto, um caso particular onde deve-se ter cuidado com a aproximação esférica é aquele onde os átomos envolvidos possuem pares de elétrons solitários. A densidade eletrônica nas regiões destes pares é mais difusa que nas regiões dos elétrons envolvidos nas ligações químicas, fazendo com que o átomo seja “maior” em sua direção [104]. Assim, Para espécies que apresentam pares solitários, as interações entre átomos não-ligantes são esperadas anisotrópicas, como no caso do oxigênio nas moléculas de alcoóis,

éteres [105] e água, presentes neste trabalho, e por isso não podem ser englobadas nas considerações de van der Waals (VDW) sendo considerados átomos “esféricos” [106, 107]. Portanto, o método de MM considera os pares de elétrons solitários de maneira explícita nos cálculos das interações de VDW, assumindo-os como átomos virtuais ou pseudo-átomos nas posições dos pares. Estes átomos virtuais se comportam como qualquer outro átomo da descrição, com tamanhos e ângulos de ligações, além de seus próprios raios de VDW. São significativamente menores que os átomos de hidrogênio normais, mas ainda assim fazem com que, nos átomos de oxigênio e nitrogênio, por exemplo, surja uma protuberância em suas direções [104].

Ainda não é muito clara a real necessidade da inclusão de uma descrição dos pares solitários para a construção de um bom modelo. Como estes efeitos são pequenos, alguns autores consideram que o erro na introdução do conceito de átomos esféricos possa ser compensado por outros parâmetros. Argumentam, ainda, que esta descrição, somada ao tratamento particular para o átomo de hidrogênio, torna o processo de cálculo mais demorado. Assim, a maioria dos campos de força ignora estes efeitos [104]. No entanto, neste trabalho tais efeitos não foram negligenciados. Naturalmente, para sistemas com macromoléculas ou número elevado de moléculas (da ordem de 10^5 ou mais) estes cálculos adicionais fazem com que o processo seja muito mais demorado, mas para o nosso caso – análise de aglomerados com limite superior da ordem de 10^2 moléculas e reações químicas relativamente simples – mesmo com a utilização de um computador de certa forma mediano para os dias atuais o tempo necessário foi da ordem de minutos até a finalização dos cálculos e a obtenção de resultados que pudessem embasar as hipóteses formuladas. Mais ainda: como a maioria das moléculas estudadas neste trabalho apresenta pares solitários – metanol, etanol, éter dimetílico, éter dietílico e água – e foi verificado que os

aglomerados são extremamente dependentes de ligações de hidrogênio (Figura 6), nos pareceu importantíssima a adição destes efeitos para uma boa descrição do sistema, já que se eles, mesmo pequenos, aparecem sempre, certamente sua supressão resultaria em uma descrição menos acurada do sistema.

Para melhor visualização o programa ChemBio3D é capaz de renderizar os pares solitários e fornece a opção de exibi-los, como pode ser visto na Figura 5.

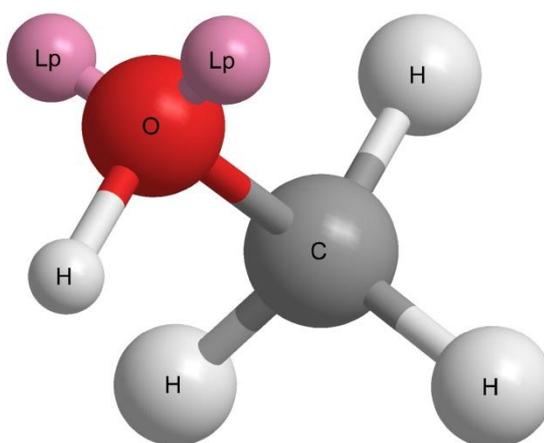


Figura 5: Renderização de uma molécula de metanol pelo software ChemBio 3D. Os pares solitários do átomo de oxigênio são representados pela sigla Lp – do inglês *lone pair*. Fonte: elaborada pelo autor.

Para descrever interações de VDW específicas, como por exemplo, ligações de hidrogênio ou qualquer outra onde se verifique necessidade de ajuste paramétrico com base em resultados experimentais ou cálculos mais sofisticados, o *software* faz uso de uma base de dados que é usada quando da identificação dessas situações especiais. Nela, parâmetros como o raio de van der Waals e a profundidade do poço de potencial recebem valores específicos para cada par de átomos interagente. Estes parâmetros podem ser encontrados no software e uma exemplificação de seu uso para o caso de ligações de hidrogênio consta no apêndice desta tese.

2.2.4 Ligações de Hidrogênio no campo de forças MM2

Latimer e Rodebush sugeriram, em 1920, que um par solitário de uma molécula de água poderia ser capaz de exercer força suficiente em um átomo de hidrogênio de outra molécula de água a ponto de mantê-las unidas [108]. Esta especulação – que, naturalmente, gerou ceticismo na época – iniciou as pesquisas em ligações de hidrogênio (LH), que se mostraram frutíferas. Nos primeiros quarenta anos foram registradas cerca de 2000 referências ao assunto e, nos vinte anos seguintes este número subiu para dezenas de milhares [109]. Não restam dúvidas, portanto, de que esta seja uma questão que mereça detalhamento neste trabalho, já que os aglomerados carregados de alcoóis dopados com moléculas de água apresentam uma “teia” de LH, como pode ser visto na Figura 6.

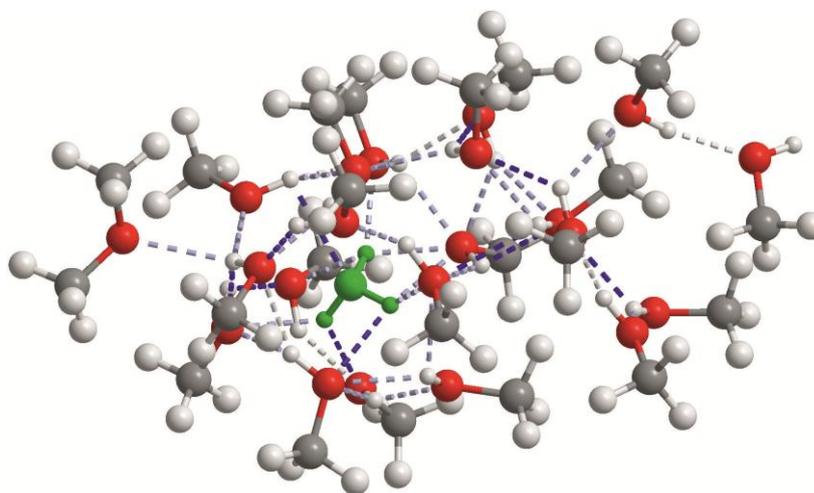


Figura 6: Resultado da minimização da energia estérica para um aglomerado formado por vinte moléculas de metanol, uma molécula de éter dimetílico (à extrema esquerda) e um íon H_3O^+ (em verde). As ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas tracejadas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio (o átomo receptor). Quanto mais escuras, mais afastadas da geometria ideal as ligações estão. Os pares solitários do oxigênio foram omitidos para não congestionarem a imagem. Fonte: elaborada pelo autor.

Atualmente sabe-se que este efeito não ocorre somente para moléculas de água e tem-se as LH como um fenômeno essencialmente eletrostático [109], onde um próton que apresenta baixa densidade eletrônica em seu redor – por estar ligado a um átomo eletronegativo – se liga a um outro átomo eletronegativo que apresenta par solitário, ou ainda, a alcenos e anéis aromáticos. A força de uma LH está, tipicamente, entre 10 e 20 kJ/mol, enquanto ligações covalentes simples estão na faixa entre 250 e 450 kJ/mol e interações de VDW situam-se entre 0,5 e 1 kJ/mol [104]. Nas primeiras versões do campo de forças MM2 nenhum tratamento especial foi desenvolvido para se descrever o fenômeno de forma explícita, englobando o efeito na parcela referente às interações dipolo-dipolo [110]. Entretanto, apesar de uma grande parte desta atração ser realmente eletrostática entre o hidrogênio positivo e o par solitário negativo, as comparações com os resultados experimentais mostraram que somente a parcela eletrostática, da forma como era apresentada, não era suficiente para descrever estas interações, apresentando uma discrepância de 1 a 3 kJ/mol. Além disso, verificou-se que os dois átomos eletronegativos que compartilham uma LH deveriam se posicionar alguns décimos de Å mais próximos que as previsões feitas pelas primeiras versões do método MM2 [110]. Foi, ainda, verificado que os pares solitários (tratados como pseudo-átomos) causam uma repulsão mais intensa em uma LH quando a molécula doadora se aproxima exatamente ao longo da linha O–par solitário [111].

2.2.5 Minimização da Energia Estérica

A minimização da energia estérica ou otimização da geometria de uma molécula ou sistema é o procedimento utilizado para encontrar conformações estáveis

e é adotado antes de qualquer outro cálculo ou análise. A precisão com a qual um mínimo na energia estérica é localizado depende de vários fatores, como por exemplo, a geometria inicial, a função de energia potencial utilizada e também o critério de convergência, que é a definição de um gradiente mínimo entre os passos da minimização. A otimização da geometria é um processo iterativo que tem início com uma dada conformação inicial e é composto das seguintes etapas:

1- O cálculo da energia de ponto único é realizado para a conformação inicial;

2- As coordenadas para um determinado subconjunto de átomos são modificadas e outro cálculo de energia de ponto único é realizado para determinar o valor da energia estérica para esta nova conformação;

3- A primeira ou a segunda derivada (dependendo do método adotado) com respeito às coordenadas atômicas (o vetor gradiente) é calculada para determinar quão grande e em qual direção (na SEP) o próximo incremento na geometria deve ser efetuado;

4- A mudança na geometria é, então, realizada;

5- Seguindo a mudança incremental, o valor da energia estérica e suas derivadas são novamente calculadas e o processo se repete até satisfazer as condições de convergência, momento no qual o procedimento é finalizado.

No intuito de ilustrar o processo de minimização, a Figura 7 apresenta uma SEP de variável única independente plotada em duas dimensões.

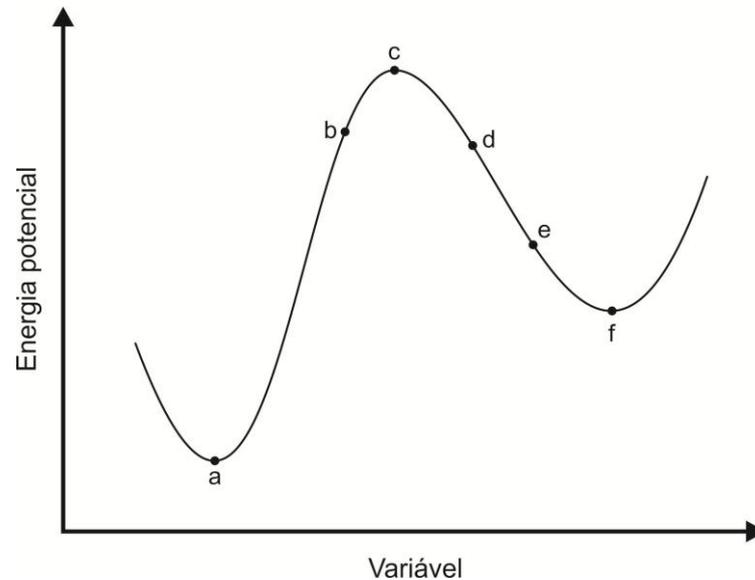


Figura 7: Superfície de energia potencial hipotética de variável única e independente. Fonte: adaptada de [89].

A geometria inicial apresenta papel importante no processo de minimização da energia estérica. Por exemplo, da Figura 7, uma geometria iniciada em (b) resulta em (a), um mínimo global, ao passo que uma geometria iniciada em (d) resulta em (f), um mínimo local. É possível controlar o quão próxima a geometria otimizada estará de um mínimo determinando o valor mínimo do gradiente, embora não seja possível especificar um mínimo particular. Por exemplo, a geometria (f) pode ser atingida ao invés da (e) diminuindo-se o valor do gradiente para o qual os cálculos são finalizados [89].

Se o critério de convergência adotado é muito leniente, isto é, o valor do gradiente da função para que o processo termine não for suficientemente pequeno, minimizações com derivadas de primeira ordem podem resultar em geometrias próximas a pontos de sela (ponto (c) na Figura 7), já que a derivada nestes pontos também é igual a zero e, portanto, será próxima de zero em suas vizinhanças [89]. Naturalmente, uma forma de contornar este problema seria adotar um critério mais forte para impedir que o ponto de sela seja atingido na simulação. No entanto, para

sistemas moleculares compostos por grande número de espécies, como é o caso deste trabalho, verifica-se que o número de graus de liberdade aumenta consideravelmente e, com ele o número de mínimos e pontos de sela, o que faz com que a probabilidade de a minimização resultar em uma conformação relativa a um mínimo local ou ponto de sela aumente. Existem várias maneiras de contornar este problema, mas iremos nos concentrar naquelas utilizadas nesta tese. A primeira delas é realizar, após a minimização, uma breve simulação de dinâmica molecular, que se caracteriza pela evolução do sistema no tempo (ver seção 2.3 e Apêndice A – seção A.10), seguida por um novo processo de otimização da conformação. Este procedimento, também conhecido como dinâmica arrefecida ou *quenched dynamics* (Seção 2.3.1), permite que, ao se realizar a dinâmica, o sistema possa sair de pontos de sela ou mínimos locais cruzando barreiras de potencial em direção ao mínimo global ou a mínimos locais mais estáveis. A segunda minimização, por sua vez, encaminha o sistema recém saído da dinâmica para o ponto de mínimo. Como exemplo, consideremos que, na Figura 7, o sistema está inicialmente em (e). A primeira minimização, portanto, o leva para (f), que é um ponto de mínimo local. Uma breve simulação em dinâmica molecular pode ser suficiente para que o sistema vença a barreira de potencial e vá para (b). A segunda otimização da geometria, por sua vez, leva o sistema para (a), o mínimo global.

Ainda assim, para sistemas grandes, a SEP é tão complexa que não há garantias de que um único processo de *quenched dynamics* seja suficiente para levar o sistema para o mínimo global. Isso pode ser verificado pelos valores de energia estérica de diferentes minimizações que, ao invés de serem iguais em cada processo, abrangem uma faixa de valores, ainda que próximos. Nesses casos o procedimento adotado é repetir o processo um determinado número de vezes e realizar uma média

sobre todos os valores de energia estérica obtidos, obtendo uma boa estatística, assim como é feito para procedimentos experimentais.

2.2.6 Validação de um campo de forças

A qualidade de um campo de forças depende essencialmente do quão apropriada é a descrição matemática para a energia e da acurácia dos parâmetros. Se forem formuladas expressões elaboradas para as interações e se há plena quantidade de dados experimentais disponíveis na literatura é possível que os resultados das simulações sejam tão bons quanto os experimentais, como é o caso dos hidrocarbonetos. Para o caso de alcoóis e éteres os resultados são, também, satisfatórios, embora não haja tanta disponibilidade de dados experimentais quanto para hidrocarbonetos. Para espécies menos comuns, no entanto, menos dados existem na literatura e, portanto, os parâmetros podem, naturalmente, não descrever tão precisamente os sistemas [104].

Os métodos em mecânica molecular são projetados, essencialmente, para se obter duas propriedades: conformações moleculares e energias estéricas. Características conformacionais são, em geral, obtidas com muito mais facilidade que as energias, visto que os tamanhos e ângulos das ligações, bem como outros parâmetros conformacionais são mais facilmente designados que as complexas contribuições relativas aos valores energéticos, tais como a forma exata dos termos da energia e o equilíbrio entre eles. As maiores contribuições, no que tange às discrepâncias na energia, são devidas aos termos entre não-ligantes e torcionais. E, mesmo que haja uma boa representação da energia rotacional para o metano e etanol, por exemplo, juntamente com uma boa descrição das ligações de hidrogênio entre

duas moléculas de C_2H_5OH , não há garantia de sucesso na minimização de moléculas mais complexas, onde outros fatores – até mesmo intramoleculares – podem estar incluídos [104].

A validação de um campo de forças é, geralmente, realizada através da comparação com dados de referência, que podem ou não ter sido utilizados na parametrização do campo. Como cada campo de forças utiliza um conjunto de dados diferente para a parametrização, não é fácil comparar suas acurácias diretamente e, portanto, não há “o melhor” campo de forças. Cada um tem vantagens e desvantagens e vai, naturalmente, se sair melhor dentro do escopo para o qual foi desenvolvido e dos dados utilizados para sua validação [104].

Atualmente, é natural que a validação dos campos de força também ocorra com base em comparações não só com dados experimentais, mas também com outros métodos computacionais. É o caso deste trabalho, onde o método MM2, ao ser usado no estudo de alcoóis e éteres, se encontrava validado, mas ao realizar o estudo conjunto dessas espécies com fulerenos, necessitou de uma nova corroboração, realizada por comparações com métodos de DFT (wB97X-D/6-31+g(d)).

2.3 DINÂMICA MOLECULAR

A dinâmica molecular é um tipo de simulação computacional que leva em conta o movimento dos átomos e moléculas ao se resolver numericamente as equações newtonianas de movimento, onde as forças que atuam em cada átomo advém de uma SEP. Neste trabalho utiliza-se a SEP obtida através da minimização MM2. Uma descrição detalhada do algoritmo utilizado para as simulações de DM pode ser encontrada no Apêndice A desta tese, na seção A.10.

2.3.1 Utilidade da dinâmica molecular

Simulações em DM são eficientes aliadas na busca de conformações de moléculas grandes e, em especial no nosso caso, aglomerados moleculares contendo número elevado de espécies. A dinâmica arrefecida ou *quenched dynamics* se caracteriza por uma combinação de dinâmica molecular (geralmente a altas temperaturas, embora não neste trabalho) e posterior minimização da energia estérica. Um sistema muito complexo pode se localizar em um dos vários mínimos locais, visto que no processo de otimização da geometria não é possível escolher um mínimo específico, ou o mínimo global da SEP. Ainda, se este mínimo local é particularmente profundo, uma simulação de DM a temperaturas usuais do sistema (temperatura ambiente para moléculas de interesse biológico e algumas dezenas de K para nosso caso particular) pode não ser suficiente para vencer a barreira de potencial e atingir uma conformação mais estável e faz-se, portanto, necessário realizar uma simulação de DM a temperaturas altas. É importante deixar claro que o termo “temperaturas altas” é relativo ao sistema estudado. Proteínas podem exigir temperaturas > 600 K enquanto que, para os aglomerados estudados neste trabalho, 50 K foram suficientes, em alguns casos necessitando de apenas 10 K. Assim, é permitido que o sistema evolua no tempo até atingir a temperatura desejada por um período de tempo e realiza-se a minimização MM2 em seqüência. Outro processo utilizado nos estudos conformacionais é o *annealing*, que é a realização de uma simulação de resfriamento logo após o aquecimento do sistema. Este processo pode apresentar duas vantagens, dependendo do sistema estudado: reduzir a tensão molecular provocada pelas altas temperaturas, levando estados conformacionais altamente energéticos de volta a conformações estáveis e também vencer barreiras de potencial e forçar a espécie a

uma conformação menos energética, com a redução gradual de sua temperatura [112]. Estas técnicas, aliadas à realização de várias simulações no intuito de estabelecer uma boa estatística, são estratégias comuns em química computacional, visto que se uma conformação específica se repete muitas vezes ao longo de repetidas simulações, é grande a chance de aquela região da SEP ter sido corretamente “mapeada”.

Neste trabalho a *quenched dynamics* foi utilizada, ainda, de uma maneira particular. O processo de ionização de aglomerados se caracteriza por uma injeção “violenta” de energia no sistema e vários processos são geralmente atribuídos a essa injeção brusca, como, por exemplo, a divisão de aglomerados em partes menores ou a perda de unidades específicas. A DM, *a priori* não seria adequada à simulação destes processos de transferência energética rápida, já que é preciso percorrer as fases de aquecimento e estabilização (ver Apêndice A - seção A.10). No entanto, ao realizar uma simulação a altas temperaturas é possível observar os efeitos usualmente atribuídos ao processo de ionização, ainda que não tenham advindo de forma brusca. Essa estratégia foi especificamente importante neste trabalho para ajudar explicar a ejeção de éter de aglomerados contendo também alcoóis e água observada a partir dos espectros de massa (Seção 5.1.1.2). Estes foram os casos nos quais foi necessário realizar as simulações no valor máximo de 50 K.

III. Aglomerados de Hélio

3 AGLOMERADOS DE HÉLIO

A partir de 1954, a utilização de matrizes criogênicas tornou-se uma técnica importante para o estudo de espécies transientes tais como átomos, radicais ou íons, dando origem, mais recentemente, ao isolamento de espécies em nano-gotas de He superfluido. Estas gotículas podem atingir temperaturas entre 0,15 e 0,37 K, aproximadamente, e são compostas por 10^3 a 10^8 moléculas [113].

Hélio é o gás nobre mais elementar encontrado na natureza, de número atômico 2, apresentando-se naturalmente em duas formas isotópicas: ^4He e ^3He , o último exibindo uma abundância natural de apenas 0,000137% na Terra. Instáveis, os demais isótopos são somente observados através de decaimentos ou reações em aceleradores, com tempos de meia-vida variando da ordem de 10^{-24} s a 10^{-3} s. Existem linhas de pesquisa para os isótopos exóticos do hélio: ^2He , também conhecido como diproton [114], ^5He [115, 116], ^6He [117], ^7He [118-120], ^8He [117, 121], ^9He [118, 122] e ^{10}He [123, 124]. Dois isótopos podem ser produzidos artificialmente: ^6He e ^8He , com tempos de meia-vida de 0,807 s e 0,119 s, respectivamente, que sofrem decaimento β originando isótopos de Li.

A partir do início do século XX houve um aumento no interesse em pesquisas envolvendo hélio na área de física de baixas temperaturas, principalmente devido a seu comportamento incomum nas proximidades do zero absoluto, governado por efeitos quânticos [125]. Devido ao seu alto valor de energia de ponto zero [126], é o único elemento que, à pressão atmosférica, não se solidifica, exibindo uma transição de fase para um estado superfluido a 2,18 K para ^4He e 2,4 mK para ^3He , comumente denotado por He II. Neste estado surgem efeitos como viscosidade praticamente inexistente [127], condutividade térmica extremamente alta e vórtices quânticos [128].

Na Figura 8, a seguir, tem-se o diagrama que ilustra as diferentes fases do hélio, com respeito aos valores de temperatura e pressão.

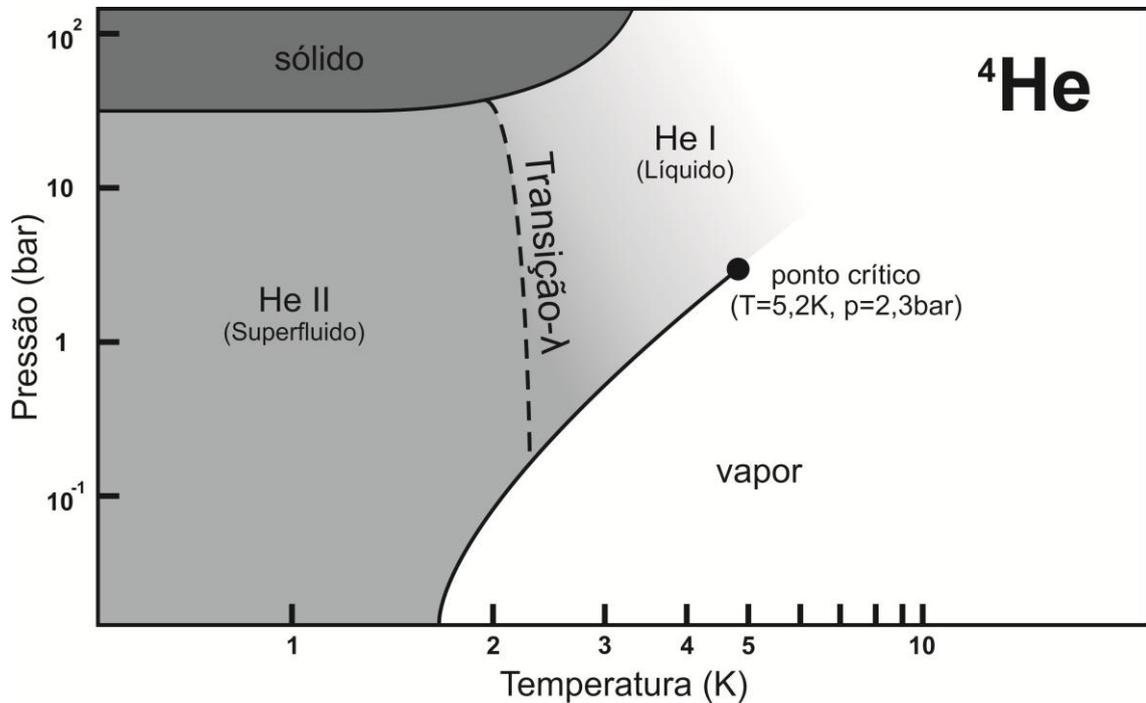
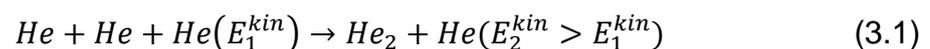


Figura 8: Diagrama de fases para o ${}^4\text{He}$. Não se verifica solidificação abaixo de 25 bar, mesmo no zero absoluto. A transição- λ , representada pela linha tracejada, separa a fase líquida normal He I da fase superfluida He II. Fonte: adaptada de [129].

Um aglomerado contendo em torno de 10^3 átomos de hélio que se mantém ligado por interações de van der Waals é formado através da expansão supersônica em vácuo de gás hélio estagnado mantido à pressão p_0 e temperatura T_0 através de um pequeno orifício [113]. Adicionalmente, aglomerados microscópicos de ${}^4\text{He}$ exibem o mesmo comportamento superfluido que quantidades macroscópicas [130], e permitem, portanto, o isolamento de espécies atômicas e moleculares a baixas temperaturas para investigações espectroscópicas ou por espectrometria de massa [131].

3.1 FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HÉLIO

A produção de aglomerados de hélio se dá, geralmente, através da expansão em vácuo de um jato supersônico [132]. Gás hélio mantido a alta pressão ($p_0 \geq 20 \text{ bar}$) em uma câmara resfriada a temperaturas $T_0 \leq 20 \text{ K}$ é expandido através de um orifício ou bocal com diâmetro de alguns micrometros (geralmente $5 \leq d_0 \leq 20 \mu\text{m}$). Devido à alta pressão de estagnação do gás hélio na câmara o livre caminho médio dos átomos é muito menor que o diâmetro d_0 do orifício e, portanto, colisões ocorrem prontamente durante a expansão, quando a entalpia do gás estagnado, H_0 , é convertida em energia cinética do fluxo de massa no feixe resultante e alguma entalpia de repouso, H . Mais à frente do orifício, em uma distância de apenas alguns d_0 , ocorre uma rápida diminuição da temperatura e pressão do feixe em expansão. Nestes poucos micrometros os primeiros estágios de formação dos aglomerados se iniciam: assim que a temperatura atinge valores menores que os correspondentes à energia de ligação do He_2 , colisões de três átomos podem formar um dímero, com o terceiro átomo sendo responsável por carrear o excesso de energia quando da criação da ligação, sendo, portanto, necessário para conservação da energia e momento. Este processo é denominado *nucleação* e pode ser descrito como segue:



A partir de então o dímero pode crescer tanto pela adição de monômeros quanto pela fusão de aglomerados pequenos:



ou



Durante a fase de crescimento dos aglomerados, a energia de ligação liberada em cada colisão onde há aumento de tamanho é transferida para a energia interna do aglomerado, que, portanto, se aquece com respeito à energia de ligação – da ordem de 0,1 μ eV para o dímero, aumentando monotonicamente até 0,6 meV para gotículas contendo ao menos 10^4 átomos [133, 134]. À medida que o crescimento ocorre, o excesso de energia interna pode ser dissipado por diferentes mecanismos de resfriamento, a saber: evaporação de átomos individuais, fragmentação e resfriamento colisional ou radiativo, este último não muito efetivo na escala de tempo de $\approx 10^{-7}$ s na qual o crescimento ocorre. Portanto, a formação de um aglomerado é influenciada principalmente pelos outros processos construtivos ou destrutivos. Assim que a pressão no feixe de He atinge um valor para o qual colisões não mais ocorrem, os aglomerados apresentam um tamanho de $10^4 < \bar{N} < 10^7$ átomos de He, que depende, naturalmente, das condições iniciais de pressão e temperatura. A partir deste ponto o resfriamento do aglomerado se dá, principalmente, por evaporação e, passados aproximadamente 10^{-3} s a gotícula atinge uma temperatura isotérmica de $T = 0,37$ K [135]. O processo de formação dos aglomerados é ilustrado na Figura 9, a seguir.

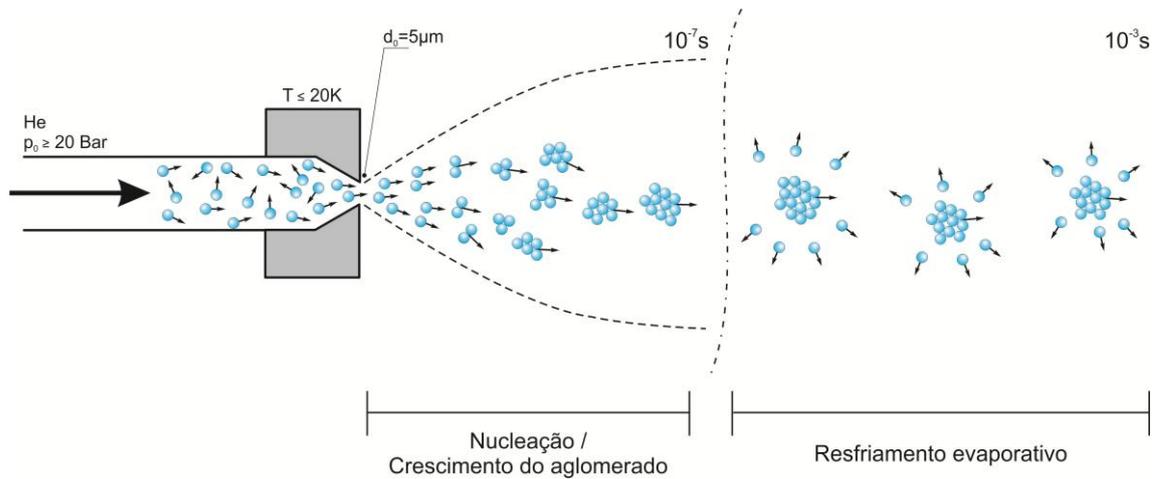


Figura 9: Processo de formação de aglomerados de ${}^4\text{He}$ por meio de expansão de jato supersônico. Gás hélio mantido a alta pressão ($\geq 20 \text{ bar}$) e baixas temperaturas ($\leq 20 \text{ K}$) sofre expansão através de um orifício com diâmetro de $5 \mu\text{m}$. O crescimento ocorre até 10^{-7} s e atinge sua temperatura isotérmica de $0,37 \text{ K}$ dentro de 10^{-3} s . Fonte: adaptado de [129].

Dependendo das condições iniciais de temperatura, pressão e do diâmetro do orifício de expansão é possível ter, ainda, mais três processos de formação de aglomerados de ${}^4\text{He}$, onde os diferentes valores de p_0 , T_0 e d_0 influem diretamente no tamanho da gotícula, ou seja, no número de átomos de hélio que compõem o aglomerado. Estes processos serão tratados em detalhes na próxima seção.

3.1.1 Regimes de expansão

3.1.1.1 Regime I – Expansão subcrítica

Neste regime as condições iniciais da expansão (p_0 , T_0 , d_0) são tais que o hélio é ainda gasoso ao passar pelo orifício. Aglomerados de tamanho pequeno são formados a partir da condensação de átomos. As curvas isentrópicas para expansões neste regime são lineares, como para os gases ideais, e cruzam a linha de transição de fase vapor-líquido a partir do lado do vapor, como é possível ver pela Figura 10. O número médio de átomos no aglomerado é de $\bar{N} \approx 10^3 - 10^4$. Neste regime o aumento

da pressão de estagnação p_0 e a diminuição da temperatura T_0 resultam em um aumento de \bar{N} , que pode ser estimado a partir da lei [132]:

$$\bar{N} \propto \frac{p_0 (d_0)^{1,5}}{(T_0)^{2,4}}. \quad (3.4)$$

Ainda, a velocidade média do aglomerado e $\bar{v} = 200 - 400$ m/s, com $\Delta v/v \approx 0,02$ [136].

3.1.1.2 Regime II – Expansão crítica

Este regime se caracteriza por grandes flutuações no tamanho médio \bar{N} do aglomerado, bem como da velocidade do feixe de gotículas \bar{v} . É possível que a formação dos aglomerados se dê tanto a partir da fase gasosa quanto da líquida neste caso, se as condições de estagnação forem tais que as isentópicas se aproximem do ponto crítico do ^4He ($T_c = 5,2$ K e $p_c = 2,3$ bar), onde os limites entre as fases líquida e gasosa desaparecem [113, 137].

3.1.1.3 Regime III – Expansão supercrítica

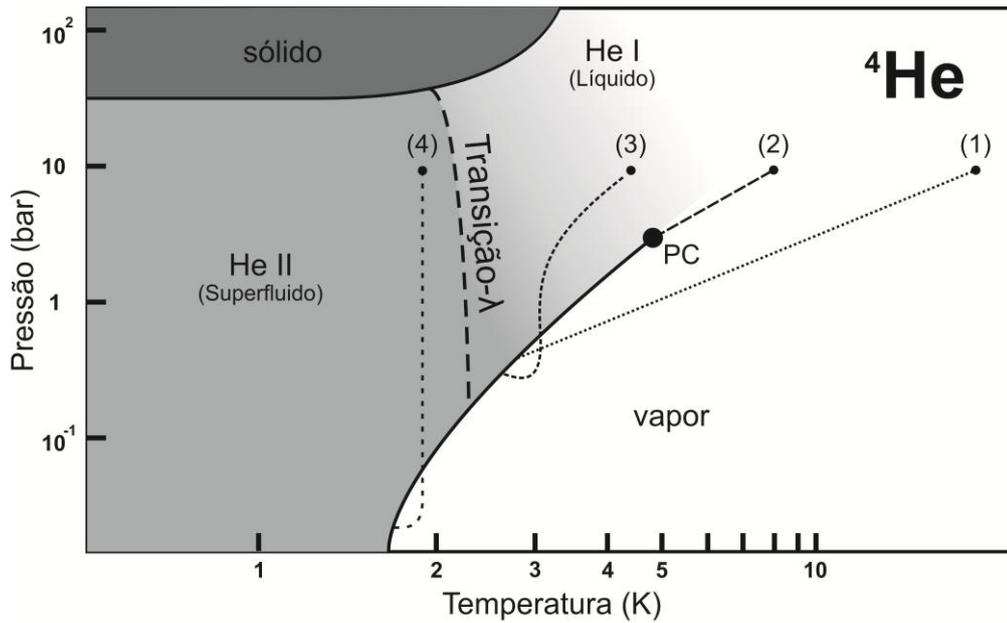
Neste regime é possível a produção de aglomerados maiores que $\bar{N} = 10^4$ átomos a partir da redução da temperatura inicial para valores ainda mais baixos. Assim, as isentrópicas têm caráter linear logo no início da expansão mas perdem a linearidade quando se aproximam da transição- λ devido ao grande aumento da capacidade térmica nas proximidades da fronteira entre hélio líquido e superfluido. É importante notar que as isentrópicas cruzam a fronteira vapor-líquido a partir do lado

líquido, o que equivale a dizer que o processo de formação de um aglomerado não se caracteriza pela condensação de gás, mas sim pela fragmentação de hélio liquefeito ao passar pelo orifício [113]. Neste caso o tamanho médio de uma gotícula é de $\bar{N} \approx 10^5 - 10^6$ [138] e a velocidade média \bar{v} do feixe é menor que no Regime I [136].

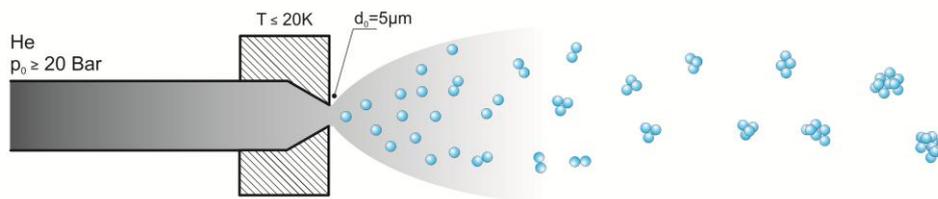
3.1.1.4 Regime IV – Segmentação Rayleigh

As maiores gotículas produzidas por expansão de hélio em jato supersônico são consequência de condições de estagnação nas quais o He se encontra em estado líquido ou superfluido antes de passar pelo orifício. Temperaturas iniciais de 4,2 K reduzidas até 1,5 K são capazes de produzir aglomerados com tamanhos médios de $10^9 - 10^{12}$ átomos [139]. Sob tais condições o jato líquido se divide ou segmenta como consequência de forças capilares [140]. Os aglomerados produzidos desta maneira apresentam praticamente o mesmo tamanho e velocidades médias [113].

A Figura 10, a seguir, ilustra os diferentes regimes de expansão bem como suas respectivas curvas isentrópicas:

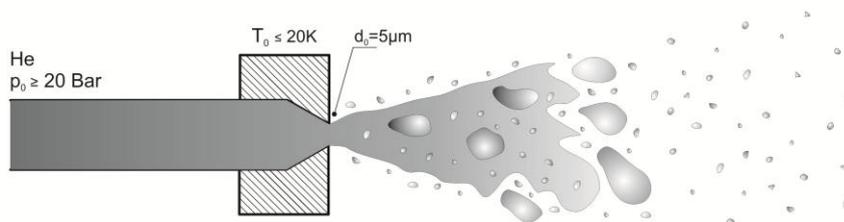


(1) - Condensação do hélio gasoso ($p_0 = 20$ bar, $d_0 = 5 \mu\text{m}$, $12 \text{ K} \leq T_0 \leq 17 \text{ K}$):



(2) - Isentrópicas próximas ao PC ($p_0 = 20$ bar, $d_0 = 5 \mu\text{m}$, $9 \text{ K} \leq T_0 \leq 12 \text{ K}$):

(3) - Fragmentação do hélio líquido ($p_0 = 20$ bar, $d_0 = 5 \mu\text{m}$, $9 \text{ K} \leq T_0 \leq 4 \text{ K}$):



(4) - Segmentação Reyleigh ($p_0 = 20$ bar, $d_0 = 5 \mu\text{m}$, $1 \leq T_0 \leq 4 \text{ K}$):

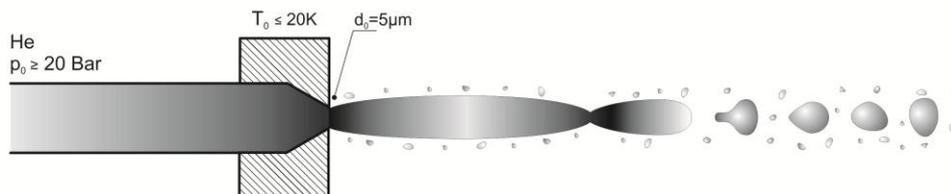


Figura 10: Curvas isentrópicas típicas para as expansões sub críticas (1), críticas (2), supercríticas (3) e segmentação Reyleigh (4) e ilustrações dos diferentes regimes de expansões. p_0 e d_0 foram fixados para ilustrar o comportamento com respeito à T_0 . Fonte: elaborada pelo autor.

3.1.2 Propriedades dos aglomerados de hélio

A propriedade mais evidente e, portanto, mais explorada dos aglomerados de hélio é a habilidade de capturar virtualmente qualquer átomo ou molécula com o qual colida [141]. Verifica-se que a maioria dos átomos e moléculas de camada fechada capturados por uma gotícula se dirigem rapidamente para seu centro, razão pela qual são denominados *heliofílicos* [113]. Em contrapartida, as poucas espécies conhecidas que tendem a ocupar a superfície da gota ao invés de seu centro são chamadas *heliofóbicas*: alguns metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) [142], átomos de hidrogênio e ^3He [113]. O fator determinante para o posicionamento de um átomo ou molécula na superfície ou no centro é o potencial químico μ [143] que, por sua vez está relacionado à variação da energia livre de Gibbs: um decréscimo no valor da energia livre quando da imersão de uma espécie em hélio indica que a partícula se comporta como soluto, sendo solvatada pelos átomos de He e é, portanto, heliofílica. Por outro lado, um acréscimo no valor da energia livre quando da imersão indica que a espécie tende a se comportar como solvente, solvatando, neste caso, o hélio [113]. Ancilotto [144] propôs um parâmetro adimensional λ para uma verificação quantitativa do caráter heliofílico ou heliofóbico de uma espécie:

$$\lambda = 2^{-1/6} \sigma^{-1} \rho \varepsilon R_m, \quad (3.5)$$

com σ a tensão superficial, ρ a densidade numérica. ε e R_m são a profundidade do poço e a distância de equilíbrio do potencial líquido-soluto, respectivamente. O parâmetro de Ancilotto λ leva em conta a energia necessária para se criar uma cavidade na gota de hélio a fim de acomodar o dopante e também o ganho energético

advindo das interações com o solvente. Dessa forma é possível avaliar que existe um valor crítico para submersão que, segundo Ancilotto, ocorre para $\lambda > 1,9$.

Independente do caráter heliofílico ou heliofóbico do dopante, após a captura sua temperatura rapidamente atinge o valor ambiente de 0,37 K (para o ^4He), devido ao mecanismo de resfriamento evaporativo. Como regra geral, tem-se que aproximadamente 1600 átomos de hélio evaporam para cada eV dissipado. Com isso, é possível produzir grandes aglomerados de dopantes no interior de uma gota de hélio por intermédio de sucessivas capturas, ao fazer o aglomerado passar por uma ou mais câmaras de colisão. Verifica-se que pressões de $10^{-6} - 10^{-5}$ mbar já são suficientes para que ocorra captura de algumas espécies, visto que a seção de choque de captura da gotícula se aproxima da seção de choque geométrica [113].

O tamanho do aglomerado de dopantes no interior de uma gotícula de hélio depende de vários fatores: o tamanho ou número de átomos N da gotícula de He, já que quanto maior a gota, maior a seção de choque; o comprimento da câmara de captura, pois quanto mais longa a câmara mais colisões tendem a acontecer; e também a pressão do dopante na câmara de captura que, naturalmente, quanto mais alta, mais favorece o número de capturas. É sabido que a estatística de Poisson descreve satisfatoriamente os processos de captura para a maioria dos experimentos [145]. Assim, a probabilidade P_k de captura de k dopantes para um número medio de colisões z é

$$P_k(z) = \frac{z^k e^{-z}}{k!}, \quad (3.6)$$

onde $z = z(N, p_{\text{pickup}}, l_{\text{pickup}})$ é função do tamanho N da gota de hélio e da pressão e tamanho da câmara de captura. Embora se tenha dito que esta distribuição é suficiente para a descrição da maioria dos processos, inconsistências com alguns dados experimentais podem ser encontradas. Isto se deve ao fato de que a distribuição do tamanho N da gotícula de hélio é diferente com respeito a regimes de expansão diferentes. Para o regime sub-crítico, $P(N)$ é dada pela distribuição log-normal

$$P_N^{sub}(N) = \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left[\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]}, \quad (3.7)$$

com μ o parâmetro de localização e σ o parâmetro de forma. Já para o regime supercrítico, $P(N)$ se assemelha a uma distribuição linear-exponencial [146]

$$P_N^{sup}(N) = \frac{1}{N} e^{-N/\bar{N}}. \quad (3.8)$$

É importante perceber, ainda, que à medida que mais espécies dopantes vão sendo agregadas, o processo de resfriamento evaporativo encolhe consideravelmente a gota de hélio, modificando, assim, o valor da seção de choque geométrica à medida que o aglomerado percorre a extensão da câmara de captura.

3.1.3 Ionização de aglomerados de hélio por impacto de elétrons

Ainda que o resfriamento evaporativo ocorra após cada captura sucessiva o aglomerado de dopantes ainda se encontra envolvido por um número considerável de átomos de hélio, o que torna as interações deste tipo de complexo com elétrons completamente diferentes da conhecida ionização de espécies em fase gasosa. Transferência direta de energia entre o elétron e os dopantes não é um processo muito provável [138, 147]. Ao invés disso, o processo de ionização é composto por duas etapas, onde o elétron incidente interage com um dos átomos de hélio para formar um cátion He^+ ou uma espécie eletronicamente excitada He^* .



As energias necessárias para os processos descritos anteriormente são [148]:

Tabela 2: Energias de aparecimento para os estados metaestáveis 2^3S_1 e 2^1S_0 e para o cátion $2S_{1/2}$ do hélio [148]

Espécie	Estado	Energia de aparecimento (eV)	Tempo de vida (s)
He^*	2^3S_1	19.82	9000
	2^1S_0	20.61	0.0197
He^+	$2S_{1/2}$	24.59	--

É possível usar a lei de Lambert-Beer para se estimar a profundidade de penetração de um elétron de 70 eV em uma gotícula quando esta é modelada como um gás denso de hélio. Utilizando a seção de choque de ionização como $\sigma_{70eV} = 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e a densidade do hélio líquido (em massa) como $\rho_{bulk} = 0,02 \text{ \AA}^{-3}$, tem-se, portanto,

$$I = I_0 e^{-[l \cdot \sigma_{70eV} \cdot \rho_{bulk}]}, \quad (3.11)$$

com l a profundidade de penetração. Tomando $I/I_0 = 1/e$ obtém-se uma profundidade de penetração de aproximadamente 167 \AA [149]. No entanto, é sabido que o perfil de uma gota de hélio não é homogêneo, mas exibe uma camada de hélio comprimido com uma densidade quatro vezes maior que a do hélio em massa [113]. É natural, portanto, supor que o valor da profundidade de penetração seja menor que 167 \AA . Ainda assim, uma comparação com os dados de Harms e cols. [150] apresentados na Tabela 3 é suficiente para mostrar que a profundidade de penetração tem a mesma ordem de grandeza que o diâmetro de um aglomerado, o que significa que os processos de ionização ou excitação podem ocorrer, em princípio, em qualquer ponto da gotícula.

Tabela 3: Raios efetivos R_{eff} , seções de choque efetivas σ_{eff} e densidade efetiva com respeito à densidade da massa ρ_{eff}/ρ_{bulk} com respeito ao tamanho N de um aglomerado de hélio [150]

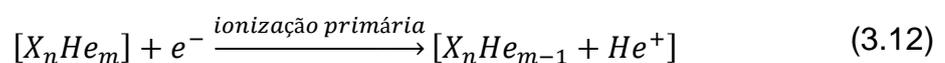
N	R_{eff} (Å)	σ_{eff} (Å ²)	ρ_{eff}/ρ_{bulk}
1000	25.75	2083	0.64
2000	31.59	3135	0.69
3000	35.69	4000	0.72
4000	38.94	4763	0.74
5000	41.69	5459	0.76
6000	44.09	6106	0.77
7000	46.22	6713	0.78
8000	48.18	7292	0.78
9000	49.97	7843	0.79
10000	51.63	8373	0.8

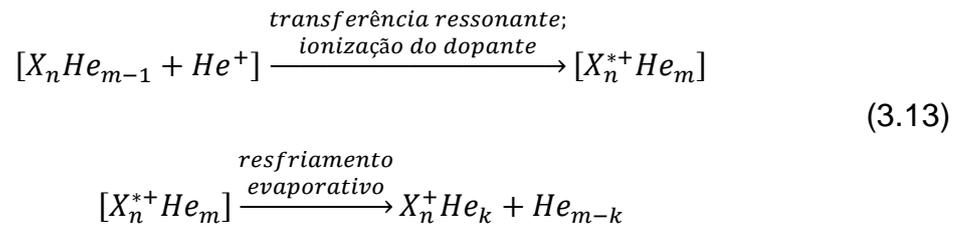
3.1.3.1 Processo ressonante de transferência de carga por He⁺

Assim que o cátion de hélio é criado na superfície do aglomerado as distâncias internucleares entre o He⁺ e os átomos que o circundam permanecem inalteradas de seu valor de equilíbrio de 3,6 Å. Após a ionização dois processos competem entre si: interação entre dipolos induzidos entre o cátion e os átomos neutros adjacentes e a propagação do “buraco” positivo entre outros átomos por transferência ressonante de cargas. A interação entre dipolos se finda quando da formação do dímero He₂⁺, que ocorre no momento em que as distâncias internucleares se aproximam do mínimo da curva de energia potencial do He₂⁺, que tem o valor de 1,08 Å.

Sabe-se, ainda, que a transferência ressonante de carga é um processo restrito a 10 propagações [151] que ocorrem entre 19 e 36 fs, dependendo do tamanho do aglomerado, percorrendo uma distância média de, aproximadamente, 3,1 Å [152]. A propagação deste “buraco de carga” se dá em direção ao centro do aglomerado [113, 153], tornando possível, portanto, o encontro com moléculas do dopante, que chamaremos de X, antes da formação do He_2^+ , tendo como consequência a liberação de 24,6 eV – responsáveis pela ionização do dopante. Ainda, o excesso energético advindo da diferença entre os 24,6 eV e o valor da energia de ionização do dopante pode ser suficiente para que o mesmo deixe o aglomerado – podendo levar consigo átomos de He – em um estado catiônico excitado $X_n^{+*}He_m$. Para espécies cuja soma do primeiro e segundo potenciais de ionização seja menor que 24,6 eV, a ionização dupla é, também, um canal possível.

O excesso de energia liberado pelo processo de ionização é dissipado por resfriamento evaporativo de átomos de hélio que deixaram o aglomerado juntamente com o dopante, que resulta geralmente em uma série de picos nas massas correspondentes a X_n^+ . O processo de resfriamento evaporativo tem consequências importantes: ao contrário dos processos de ionização em fase gasosa, os átomos de hélio que realizam o resfriamento são capazes de dissipar o excesso de energia que poderia gerar, entre outras coisas, fragmentações. Assim, com esta técnica é comum observar espécies não detectadas em fase gasosa, o que permite a investigações de canais não evidentes por outras técnicas [154]. As etapas do processo de ionização são descritas por





nas quais os colchetes representam um aglomerado. De acordo com (3.13) existe a possibilidade de que um número k de átomos de hélio permaneçam com o dopante, o que é conhecido como *helium attachment* [155]. Geralmente este número é pequeno ou nulo, no entanto há registros de observações de mais de 80 átomos de hélio, como nos casos do $C_{60}^+ He_k$ e $C_{70}^+ He_k$ [156]. Para o caso mais comum de $k = 0$ o excesso de energia no aglomerado X_n^+ conduz à evaporação de monômeros, revelando estruturas mais estáveis que se traduzem no espectro de massa por anomalias nas intensidades denominadas *números mágicos*. A Figura 11 ilustra o processo de ionização de um aglomerado dopado de hélio

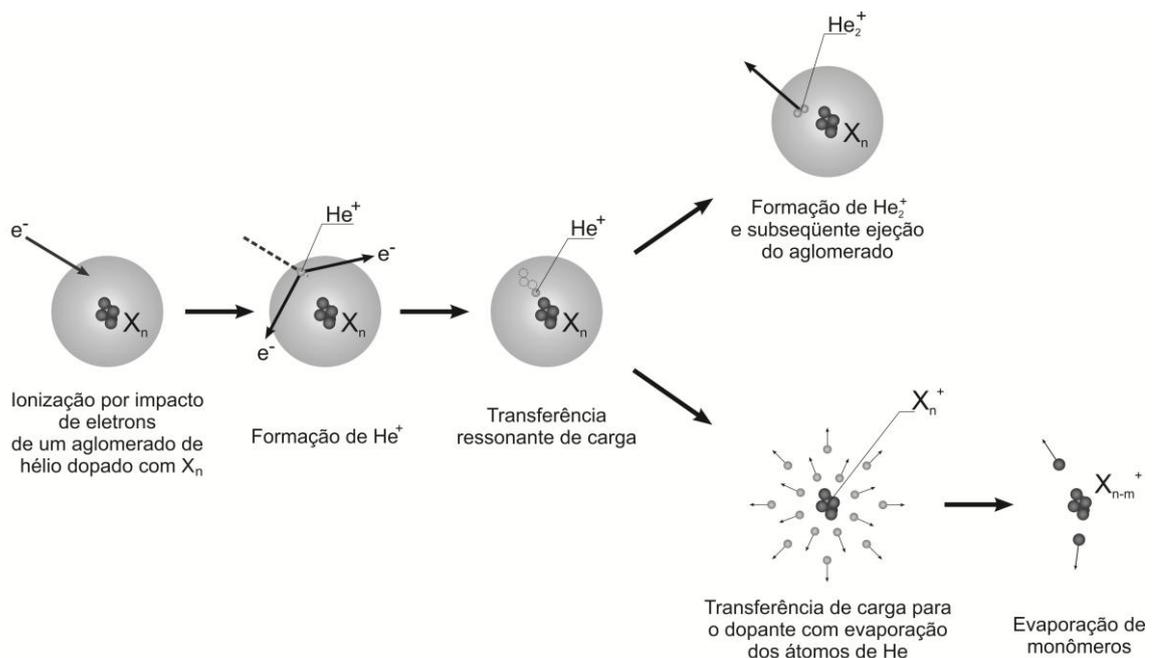


Figura 11: Processo de ionização por impacto de elétrons de um aglomerado de hélio dopado. Fonte: adaptada de [129].

Como ilustrado na Figura 11, caso o dopante não seja atingido pela carga ocorre a formação de He_2^+ com a liberação de 2,35 eV de energia de ligação. Seria de se esperar, portanto, que, dada uma energia de ligação de 0,6 meV por átomo de hélio, que a evaporação de cerca de 4000 átomos seria suficiente para estabilizar o aglomerado. Entretanto, não há evidência experimental de que o mecanismo evaporativo ocorra para o He_2^+ . Espectros de massa de gotículas de hélio puro ou dopadas tipicamente exibem uma série de picos correspondentes a pequenos aglomerados catiônicos He_n^+ , usualmente sendo He_2^+ o pico dominante [136, 149, 157]. Este comportamento é verificado independente do tamanho do aglomerado e leva a interpretações diferentes da que utiliza resfriamento evaporativo. Por exemplo, Ovchinnikov e colaboradores [158] propõem um mecanismo de expulsão de pequenos aglomerados He_n^+ por meio de um mecanismo de recuo. Já Gspann e Vollmar [159] apresentam um modelo baseado na fissão da gota de hélio quando da formação de He_2^+ , explicando também evidências experimentais de grandes aglomerados He_n^+ .

3.1.3.2 Ionização *Penning* por He^*

O termo Ionização Penning é utilizado para designar os processos de ionização realizados por átomos em estados eletronicamente excitados metaestáveis, primeiramente descritos por F. M. Penning [160]. Os estados excitados do hélio também desempenham papel importante no processo de ionização de um aglomerado [161] e é possível comprovar que o comportamento do He^* em aglomerados puros difere do observado para o He^+ : ao invés de realizar um processo ressonante de transferência de carga em direção ao centro da gotícula a espécie metaestável fica “presa” em uma “bolha” que favorece energeticamente posições superficiais [138].

Pode-se dizer que o tempo de vida do He^* na superfície de uma gotícula é longo, de alguns μs , e que chega ao fim com a formação de um estado $He_2^* a^3 \Sigma_u^+$ altamente excitado vibracionalmente e que é ejetado devido à liberação de energia quando do decaimento vibracional. Adicionalmente, os estados eletronicamente excitados do hélio, 2^3S_1 e 2^1S_0 , proporcionam energia suficiente para ionização da maioria das espécies atômicas e moleculares de acordo com a equação



A proximidade necessária entre o He^* e o dopante para que ocorra a ionização descrita em (3.14) pode ser atingida por intermédio de interações de van der Waals devido à alta polarisabilidade do He^* [162].

Este mecanismo de ionização se revela uma importante ferramenta para a investigação do carácter heliofílico ou heliofóbico de dopantes no aglomerado de hélio, já que o processo Penning é verificado especialmente ativo para espécies localizadas na superfície da gotícula, como por exemplo metais alcalinos, visto que tanto o dopante quanto o hélio se localizam na superfície da gotícula [142]. Assim, é possível determinar a posição do dopante com base nos diferentes valores de energias de aparecimento correspondentes ao He^+ e He^* obtidos a partir de varreduras energéticas [163] (ver Tabela 2). Esta técnica foi usada recentemente para a determinação do tamanho crítico de submersão para aglomerados de sódio [164], corroborando as previsões teóricas [165].

É importante salientar, ainda, que mais de uma espécie ionizada ou excitada podem coexistir no aglomerado, não interferindo na estabilidade da escala de tempo da investigação espectroscópica de massa, ou seja, o impacto de um elétron

primário pode produzir mais de um He^+ ou He^* , desde que possua energia necessária para a realização de mais de um processo. Naturalmente, cargas múltiplas tornam o aglomerado de hélio mais susceptível à destruição por explosão coulombiana abaixo de um certo tamanho crítico [166], mas também há indícios recentes de que processos seqüenciais de ionização Penning consistem em um canal de ionização relevante para a molécula de iodometano com a observação de Iodo duplamente carregado com energia de aparecimento em torno de 40 eV que, de acordo com a Tabela 2, provém de dois átomos He^* [167].

IV. Aparato Experimental

4 APARATO EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental deste trabalho foi realizada no aparelho ClusTOF operante no Instituto de Física Iônica e Física Aplicada da Universidade de Innsbruck – Áustria. Seu nome provém da junção de *cluster* – aglomerado – e TOF – tempo de voo. Neste aparelho aglomerados de hélio produzidos por expansão adiabática atravessam duas câmaras de captura onde podem ser dopados por até duas espécies diferentes. A seguir atravessam uma fonte de íons onde, por interações com elétrons, espécies carregadas são formadas. Através da aplicação de campos elétricos estas espécies são dirigidas a um espectrômetro de massa onde o sinal é coletado por uma placa de microns e enviado a um computador, onde é analisado com base em sua razão massa por carga. Neste computador também é possível monitorar e estabelecer alguns valores, como por exemplo, pressão nas câmaras, injeção do vapor de dopantes e temperatura do bloco do bocal.

A estratégia de aquisição de dados consiste na introdução de pacotes de íons em uma região de deflexão por meio de um potencial elétrico U_{acc} e na medida do tempo necessário para que os íons atinjam o detector individualmente [168]. Idealmente, todos os íons do pacote adquirem energia cinética conforme $E_i = z_i U_{acc}$ ao adentrar à região de deflexão, o que significa que suas velocidades diferem de acordo com $v_i = \sqrt{2z_i U_{acc}/m_i}$. Portanto, para uma região de deflexão com comprimento d , íons com diferentes razões m/z levarão diferentes tempos $t = d/v_i$ para atravessá-la e atingir o detector de forma que é teoricamente possível adquirir todo um espectro em apenas alguns μs , desde que haja número suficiente de íons em um pacote único. Assim, a possibilidade de se obter uma amostragem para cada pulso de íons formado sob condições experimentais idênticas elimina os efeitos indesejados

de flutuações pontuais dos parâmetros da fonte de aglomerados de hélio e da câmara de captura, pois ainda que estes efeitos aconteçam, serão muito menos aparentes devido ao valor médio obtido ao se aumentar o número de pacotes pulsados levados ao detector, ou seja, ao aumentar o tempo de aquisição dos dados.

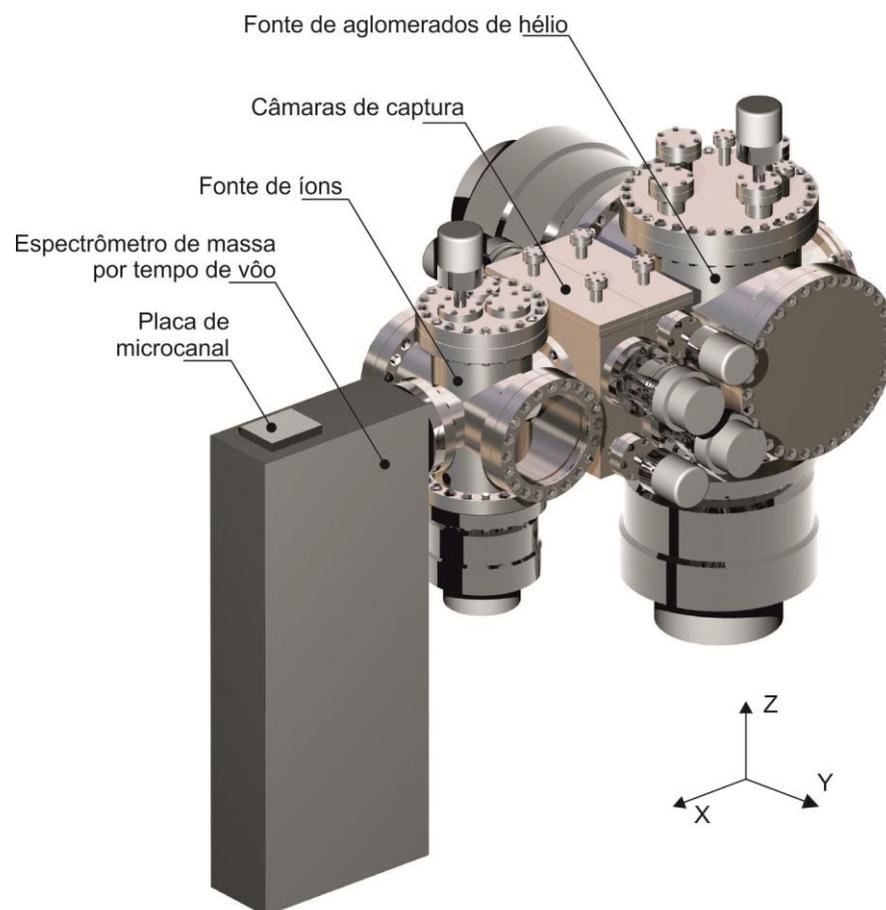


Figura 12: Perspectiva do aparato experimental utilizado. Fonte: adaptada de [129]

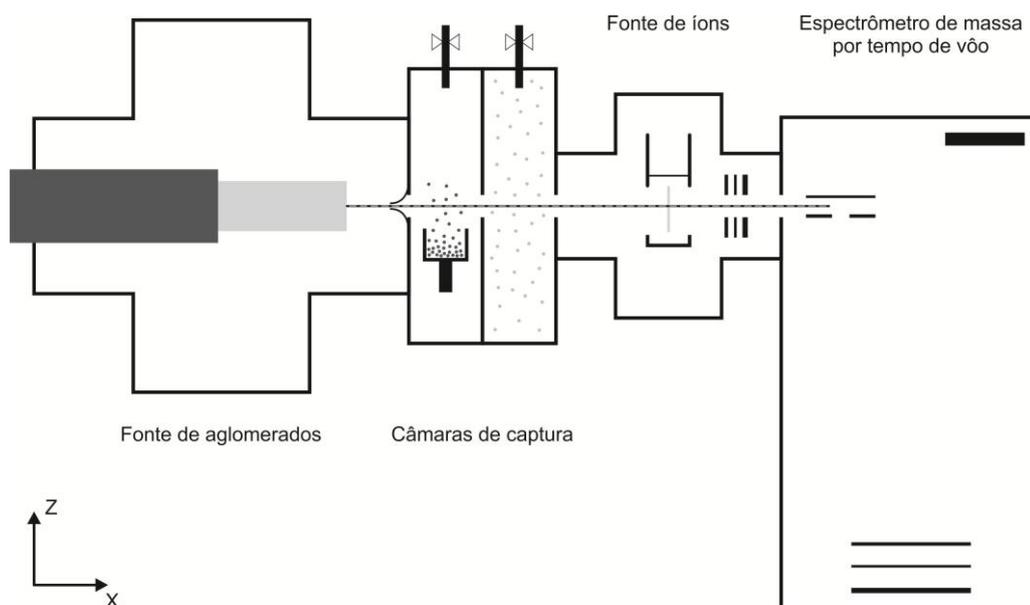


Figura 13: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho. Fonte: adaptado de [169]

4.1 FONTE DE AGLOMERADOS DE HÉLIO

No presente experimento ^4He (99,9999% de pureza) foi usado para produzir uma expansão supersônica contínua em jato de modo a formar os aglomerados. A fonte de hélio foi instalada em uma câmara com seis braços em disposição de cruz onde foram instaladas duas bombas turbomoleculares (Pfeifer TMU 1601 e TPU 2301P) e uma bomba mecânica (Pfeifer DUO 65) para o pré-vácuo. O monitoramento da pressão foi realizado com um catodo frio Pfeifer IKR 260 e um medidor Pirani (Varian ConvecTorr P-Type). Um esquema da fonte é apresentado na Figura 14.

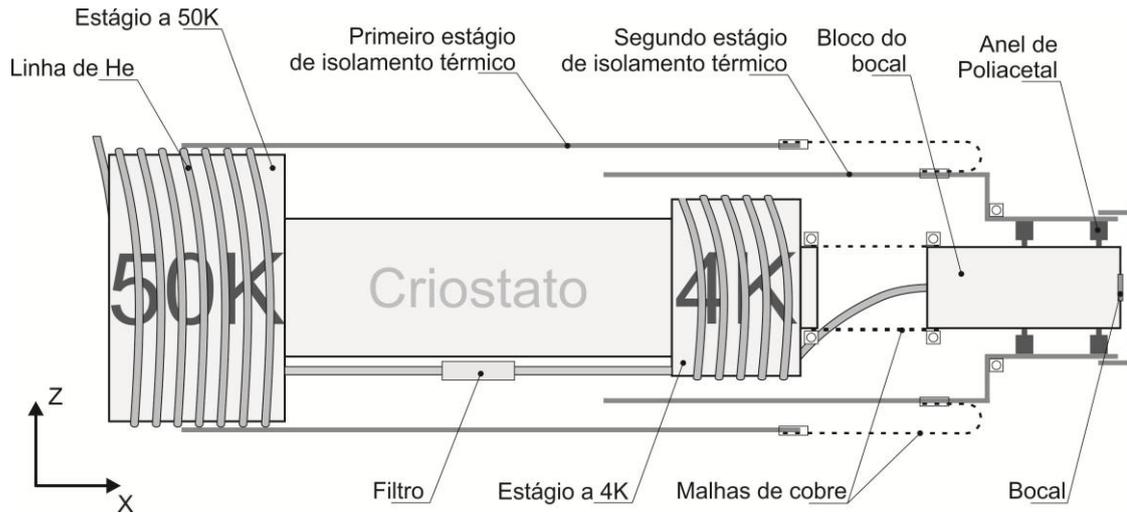


Figura 14: Esquema da fonte de aglomerados de hélio. Fonte: adaptado de [129].

4.1.1 Criostato

Como afirmado anteriormente, baixas temperaturas são essenciais para a formação de aglomerados de hélio. Um criostato de ciclo fechado de dois estágios SRDK-415D-F50H produzido pela Sumitomo Heavy Industries Ltd. foi empregado para a obtenção de tais temperaturas. Este sistema utiliza o ciclo de refrigeração Gifford-McMahon modificado: um compressor, refrigerado a água, pressuriza o hélio e o envia por uma linha até uma cabeça fria, para expansão. Nesta cabeça o gás é expandido em dois estágios por um cilindro móvel. Antes de atingir o segundo estágio o hélio passa por um filtro de $0,2 \mu\text{m}$. Uma linha de retorno pela região de baixas pressões da cabeça fecha o ciclo. De acordo com o fabricante, a cabeça fria tem uma potência entre 35 e 45 W no primeiro estágio (a 50 K) e 1,5 W no segundo estágio (a 4K), estabelecendo uma temperatura final de $3,9 \pm 0,02 \text{ K}$ desde que não haja nenhum acúmulo nas linhas de hélio e que isolamento térmico próprio seja aplicado. Os dois estágios da cabeça fria estão representados no esquema da Figura 14.

4.1.2 Isolamento térmico

O isolamento térmico desempenha papel importante na fonte de aglomerados ao proporcionar que as baixíssimas temperaturas sejam atingidas, já que colisões com gás residual na câmara de vácuo e, predominantemente, radiação proveniente das paredes da câmara (que se encontra à temperatura ambiente) poderiam realizar transferências de calor para o estágio $4K$, impedindo-o de atingir temperaturas menores que $20 K$. O escudo térmico foi dividido em dois estágios separados: um cilindro de cobre com espessura de $2 mm$ foi montado diretamente sobre o estágio a $50 K$ da cabeça fria alcançando o fim do estágio a $4 K$. O segundo estágio de isolamento é também feito de cobre, com espessura de $1 mm$, e envolve tanto o estágio a $4 K$ do criostato quanto o bloco do bocal. O contato térmico entre os dois escudos se dá por intermédio de malhas de cobre flexíveis. Outras malhas deste tipo são também utilizadas para contactar o estágio $4 K$ ao bloco do bocal. Com o intuito de melhorar a condutividade térmica foi utilizada graxa criogênica Apiezon N em todas as conexões de contato térmico. Os estágios do isolamento térmico estão também indicados na Figura 14. É importante salientar, ainda, que os dois estágios do escudo térmico são mantidos a $50 K$, por manterem contato térmico somente com o primeiro estágio do criostato.

4.1.3 Manipulador Y-Z

Para permitir o alinhamento do bloco do bocal a partir do exterior sob condições operacionais foi montado um suporte com dois anéis de Poliacetal $((CH_2O)_n)$ presos ao segundo estágio de isolamento térmico. O suporte se conecta a

um manipulador atrelado à flange superior da câmara que permite movimento na direção Z. Este manipulador está disposto por sobre um disco de metal capaz de se movimentar suavemente sobre um anel de borracha sem comprometer o vácuo. Com o auxílio de dois parafusos de cabeças serrilhadas é possível implementar movimento também na direção Y.

A direção X não apresenta tal liberdade de movimento, visto que as malhas de cobre, além de serem fixadas com braçadeiras, são bastante rígidas no que tange a movimentos de distensão e compressão, necessários para a manipulação em X, embora sejam flexíveis o suficiente para permitirem com facilidade movimentos YZ. Assim, prefere-se realizar o alinhamento em X através do ajuste do comprimento das malhas de cobre durante a montagem ao invés de se tentar deslocar as braçadeiras quando em operação. Esquemas do manipulador YZ são apresentados na Figura 15.

O bloco do bocal foi afixado no interior do cilindro de cobre do segundo estágio de isolamento com o auxílio de dois anéis de Poliacetal ((CH₂O)_n) e três parafusos sem cabeça, a fim de evitar contato com o escudo térmico. O Poliacetal apresenta condutividade térmica baixa (0,22 – 0,24 Wm⁻¹K⁻¹ a 23°C) e é apropriado para aplicações em vácuo.

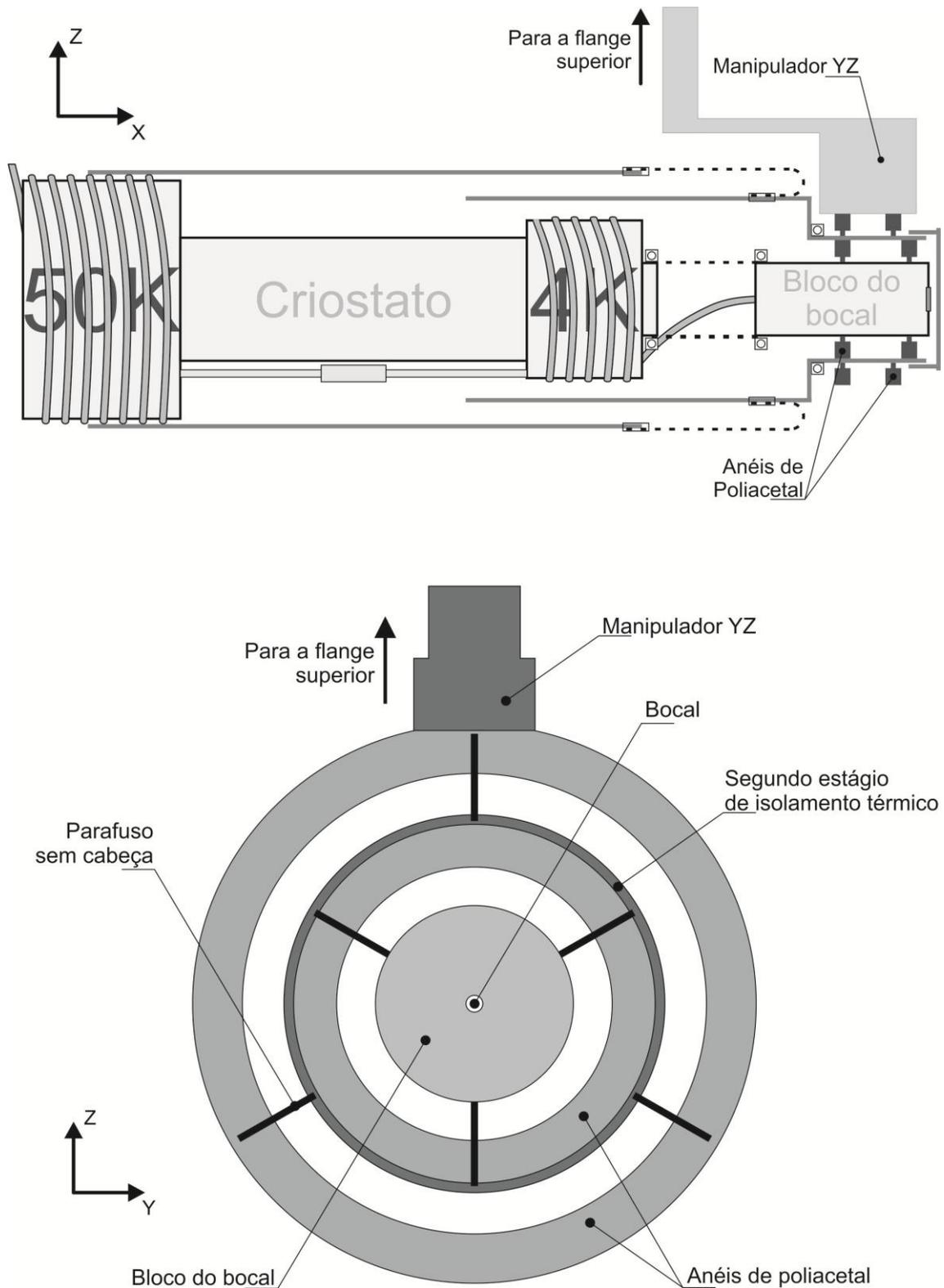


Figura 15: Acima, corte XZ da fonte de aglomerados de hélio evidenciando o manipulador YZ fixado ao segundo estágio de isolamento térmico. Abaixo, corte YZ do bloco do bocal evidenciando o mecanismo de fixação por anéis de poliacetal e parafusos sem cabeça. Fonte: adaptado de [129].

4.1.4 Bloco do bocal de expansão

Este é o componente mais importante da fonte de aglomerados, onde a formação dos aglomerados se dá. Consiste, basicamente, em um cilindro de cobre com duas perfurações em suas bases ao longo do eixo central. Através de um destes orifícios é introduzido hélio de alta pureza (99,9999%), por intermédio de um manômetro, a partir de um cilindro e passando por uma linha de gás de aço inoxidável. Esta linha é introduzida na câmara da fonte de aglomerados e envolve os dois estágios de resfriamento do criostato, como pode ser visto na Figura 14. Há um filtro de gás com poros de $0,5 \mu\text{m}$ de diâmetro entre os dois estágios que tem como objetivo eliminar quaisquer contaminantes e evitar que cheguem ao estágio a 4K.

Na outra extremidade do bloco está instalado um bocal cônico de platina (modelo A0400P Günther Frey GmbH & Co. KG) com diâmetro exterior de 4 mm , espessura de $0,2 \text{ mm}$ e um orifício com diâmetro de $5 \mu\text{m}$ através do qual a expansão supersônica ocorre.

Como visto no capítulo 3, a temperatura T_0 do hélio estagnante no bloco do bocal é um fator crucial para boa qualidade e distribuição de tamanhos do feixe de aglomerados. Com o intuito de tornar vários regimes de expansão possíveis ou modificar o tamanho médio \bar{N} das gotículas, existe a necessidade de que T_0 seja estável e também facilmente controlável. Assim, o bloco do bocal foi equipado com um sensor de temperatura do tipo diodo de silício (Lake Shore Cryotronics Inc. DT-670-CU-4L) e um fio de aquecimento resistivo (Thermocoax, 1NcAc05, 50 /m), ambos conectados a um controlador de temperatura (Lake Shore Cryotronics Inc. Modelo 331). A necessidade deste equipamento se dá pelo fato de que não há um controle de temperatura no criostato, o que o faz, quando ligado, baixar a temperatura até o

menor valor possível. Assim, é preciso monitorar a temperatura do bloco com o sensor para que o controlador de temperatura aplique a tensão necessária no fio resistivo a fim de produzir um aquecimento, atingindo a temperatura final T_0 desejada. Esta técnica proporciona temperaturas entre 7 e 13 K, intervalo delimitado pela potência de resfriamento do segundo estágio do criostato e pelo máximo de calor gerado pelo fio. O valor da temperatura pode ser ajustado tanto no painel do controlador quanto pelo software de controle. Um diagrama do bloco do bocal pode ser visto na Figura 16.

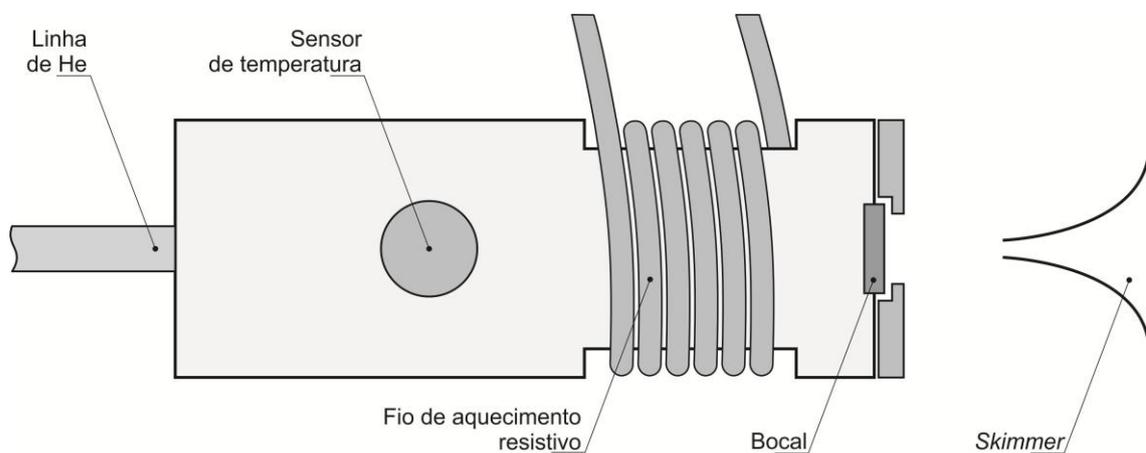


Figura 16: Diagrama esquemático do bloco do bocal. Fonte: adaptado de [129].

É possível observar, a partir da Figura 16, uma estrutura posterior ao bocal. Esta peça consiste em uma capa metálica colocada sobre o bocal com o intuito de retê-lo no lugar caso seja expelido violentamente pela alta pressão de hélio no interior do bloco.

4.1.5 Separador ou *skimmer*

Pode-se dizer que o separador ou *skimmer* é um componente tão fundamental quanto o bocal pelo qual a expansão ocorre, pois mesmo que este seja responsável, juntamente com a pressão e temperatura do hélio, por uma formação correta e bem comportada dos aglomerados, aquele é responsável por impedir que as gotículas sejam destruídas antes de atingirem a câmara de captura. Por esta razão alguns autores se referem ao par bocal/*skimmer* como câmara de expansão de um estágio [170], ao se referirem a uma fonte de aglomerados. Sem o uso de um *skimmer* ainda haveria formação de gotículas, mas sua subsequente destruição, pelo simples fato de a expansão supersônica ocorrer em um ambiente com pressão residual.

A presença da pressão residual na câmara ou da pressão atmosférica no caso de um motor a jato faz com que padrões de ondas de choque estacionárias se formem, gerando regiões com diferentes valores de pressão e temperatura ao longo do fluxo de hélio. Este fenômeno é bastante conhecido em mecânica de fluidos e engenharia aeroespacial, pois ocorre em motores a jato formando o que se conhece por discos de Mach, diamantes de Mach ou diamantes de choque, que nada mais são do que as regiões de alta pressão e temperatura que se tornam visíveis devido à queima de combustível residual por conta da temperatura elevada, quando da exaustão. Alguns exemplos deste fenômeno podem ser vistos na Figura 17.



Figura 17: Em (1), anéis de Mach formados por um F-16 fazendo uso dos pós-queimadores ao decolar. Em (2), os anéis também podem ser vistos abaixo dos motores principais do ônibus espacial Discovery no lançamento do voo STS-120 em 23 de outubro de 2007. Em (3), perfil da exaustão de um motor a jato, também apresentando os diamantes de choque.

Fonte: (1) http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7a/South_Carolina_F-16_taking_off_in_Afghanistan.jpg; (2) <http://www.cnet.com/pictures/historic-legacy-for-nasas-pioneering-shuttle-discovery-photos/13/>; (3) http://www.spl.ch/gallery/pics/DSC03448_800x600.jpg.

A pressão residual na câmara de vácuo da fonte de aglomerados faz com que ocorra uma “batalha” entre o feixe expandido e as moléculas remanescentes: como o hélio é expandido com uma pressão de fluxo maior que a residual ($p_f > p_{res}$), o feixe tende a se expandir lateralmente em uma primeira região, com o fluxo de hélio apontando para fora, empurrando o gás remanescente e criando ondas de choque oblíquas. No interior do volume delimitado por estas ondas de choque existe outra região, onde o fluxo de partículas ocorre quase sem colisões – no nosso caso são os aglomerados já formados viajando em “ordem unida”. Esta região é comumente denominada “Zona de silêncio”, em analogia com o fato de que a velocidade do som no hélio em expansão cai a valores muito próximos de zero nesta região, eliminando a possibilidade de ondas acústicas no fluxo de aglomerados [171].

Naturalmente, nesta primeira região de expansão, p_f diminui com a distância no eixo X até que $p_{res} > p_f$ e o feixe de hélio sofre uma compressão até um

valor mínimo, com o fluxo agora apontando para o interior do feixe, também produzindo ondas de choque, gerando uma região com pressão e temperatura mais elevadas – o primeiro disco de Mach – que é extremamente nociva aos aglomerados e consegue arruinar completamente o fluxo destas partículas, pois quando as gotículas atingem este disco suas velocidades são randomizadas por intermédio de colisões [171], destruindo o arranjo de ordem unida. De forma análoga, nesta região a pressão do feixe volta a ser maior que a pressão residual e uma expansão é novamente verificada. Pela Figura 17 nota-se que é possível haver mais de uma região de alta pressão. Como a pressão do feixe decresce com a distância em X a partir do bocal, esta batalha entre as duas pressões continua, gerando sucessivos diamantes de choque, até que a pressão do feixe se iguale à pressão residual, a uma distância muito grande do bocal.

Uma das técnicas empregadas juntamente com a utilização de um *skimmer* consiste em manter baixa a pressão residual na câmara de modo a prevenir a formação de ondas de choque intensas. Adicionalmente, o *skimmer*, que possui formato cônico, é colocado de modo que seu orifício de entrada diste alguns *cm* da parede da câmara, de modo a minimizar a interferência de moléculas espalhadas a partir da parede [171]. Ainda, devido ao fato de que a formação total dos aglomerados, resfriamento e passagem do regime de fluxo viscoso (gás no bloco do bocal) para o regime de fluxo molecular (feixe de aglomerados) se dá a uma distância muito menor ($< 1/10$) daquela onde se formaria o primeiro disco de Mach [172], o posicionamento do orifício de entrada do *skimmer* em uma posição anterior à de formação do disco também garante a integridade do feixe de aglomerados.

A posição do primeiro disco de Mach, x_{1md} , pode ser estimada por [132, 172]

$$x_{1md} = 0,67 \sqrt{\frac{p_0}{p_{res}}} \cdot d_0. \quad (4.1)$$

No nosso caso, $p_0 = 20 \text{ bar}$, $p_{res} = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ e $d_0 = 5 \mu\text{m}$, o que resulta em $x_{1md} \approx 10 \text{ cm}$. Neste experimento foi utilizado um *skimmer* de níquel com $0,8 \text{ mm}$ de diâmetro (Beam Dynamics Inc., Modelo 1) colocado a $1,5 \text{ cm}$ após o bocal – distância suficiente para que os aglomerados se formem. A Figura 18 também apresenta os efeitos da introdução do *skimmer* em um padrão de expansão supersônica.

O *skimmer* tem, ainda, uma função ou vantagem secundária, visto que, ao proporcionar um pequeno orifício entre a câmara da fonte de hélio e a primeira câmara de captura, permite o bombeamento diferencial entre estes dois volumes. Os valores de pressão nestas duas câmaras diferem, tipicamente, por duas ordens de grandeza.

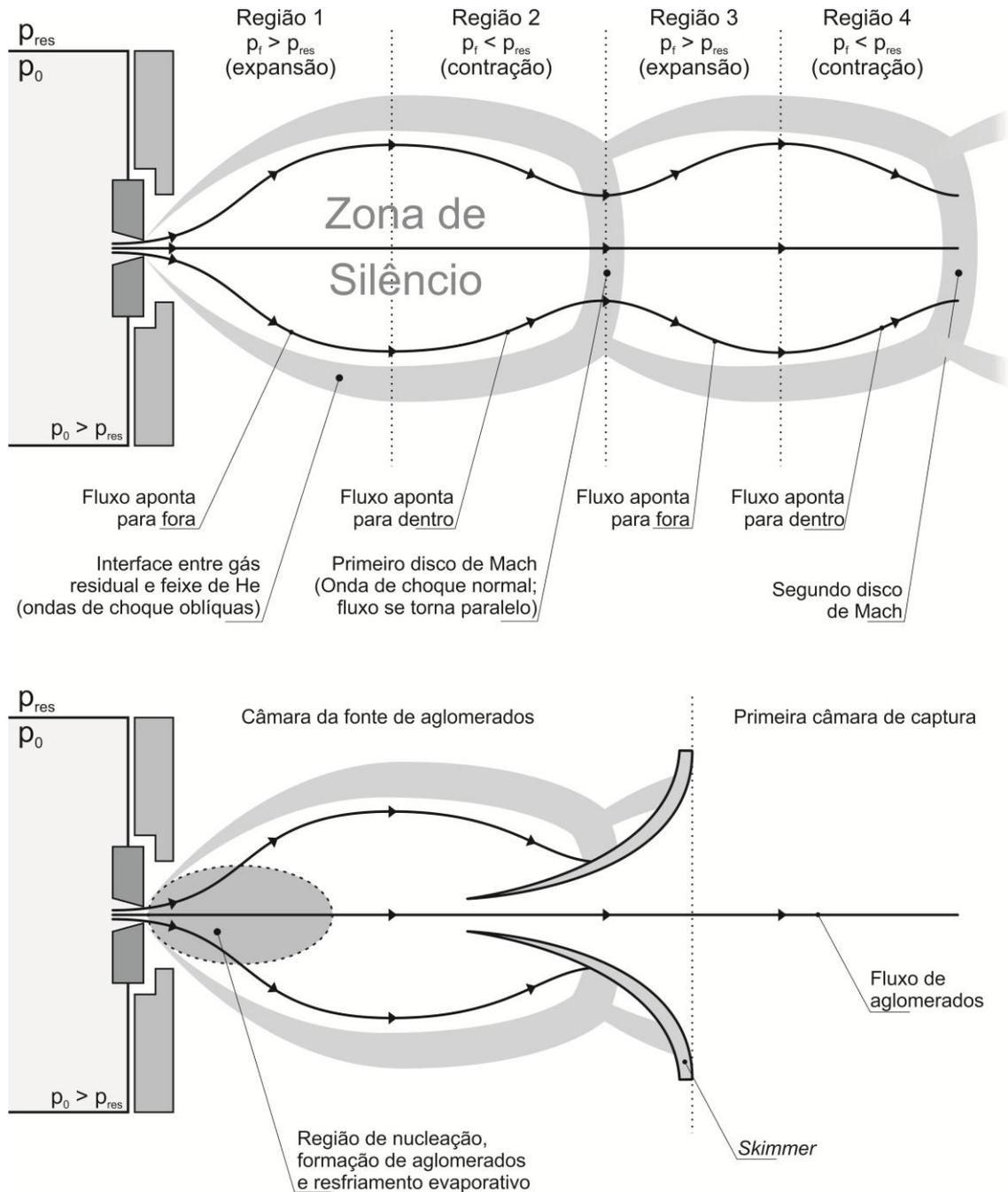


Figura 18: Acima, padrão de expansão supersônica de um gás por um bocal, evidenciando os efeitos da diferença entre a pressão do fluxo de gás e a pressão residual na câmara. Abaixo, efeitos da introdução de um *skimmer*, que faz com que a parcela central do fluxo possa ser transmitida para a primeira câmara de captura. Fonte: elaborada pelo autor.

4.2 CÂMARAS DE CAPTURA

Nestas duas câmaras as gotículas de hélio previamente formadas são dopadas por capturas individuais de moléculas. Cada uma das câmaras possui um comprimento efetivo de 10 *cm* e podem ser, ainda, subdivididas em quatro sub-câmaras com bombeamento diferencial cada uma com seus próprios injetores de gás, medidores de pressão e bombas turbomoleculares. A fim de se obter condições estáveis de pressão quando da utilização de amostras gasosas os injetores de gás são geralmente conectados a válvulas motorizadas operadas por um controlador de fluxo (MKS Instruments, modelo 245). Para amostras sólidas com baixas pressões de vapor, como C₆₀, há a necessidade da evaporação no interior das câmaras, que é feita com a utilização de até dois cadinhos resistivamente aquecidos, também denominados fornos, instalados em cada uma das câmaras. Estes cadinhos são cilindros metálicos com dois orifícios para que as gotículas sejam dopadas quando em seu interior. As temperaturas atingidas estão entre 800 e 1300 *K*. Para o reabastecimento dos cadinhos ou operações de manutenção no interior da câmara a fonte de aglomerados pode ser isolada com a utilização de uma válvula mecânica gaveta, permitindo que a fonte permaneça operacional mesmo durante a manutenção.

Para realizar a verificação de sinais de fundo oriundos de moléculas da amostra que porventura atinjam o detector sem terem sido capturadas por gotículas de hélio, uma placa metálica tem a função de bloquear intencionalmente o feixe de aglomerados. A Figura 19 apresenta um esquema simplificado das duas câmaras.

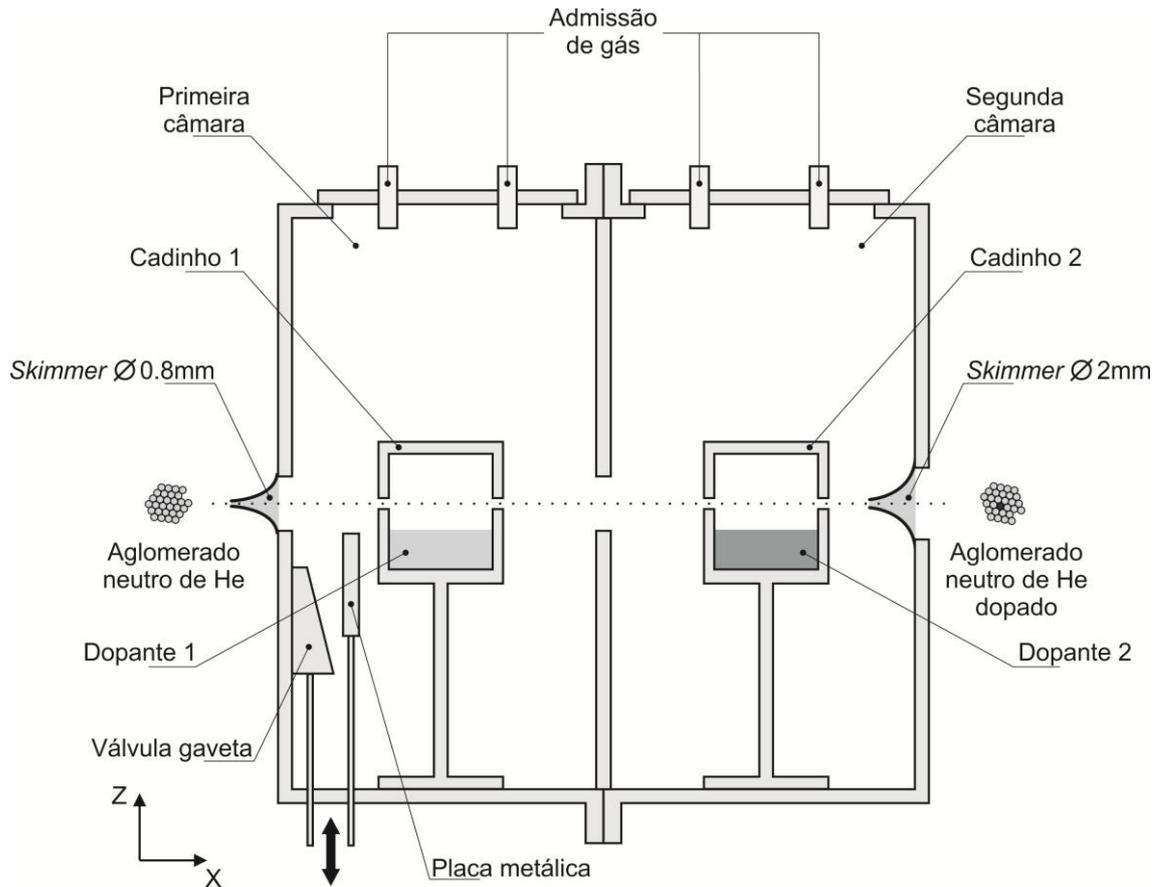


Figura 19: Diagrama esquemático das câmaras de captura. Separadores podem ser instalados para formar até quatro sub-câmaras bombeadas diferencialmente para captura seqüencial de dopantes. O comprimento total das câmaras é de 20 cm. Fonte: adaptada de [129].

4.3 FONTE DE ÍONS

Após o processo de captura as gotículas dopadas entram em uma fonte de íons do tipo Nier, onde cruzam um feixe de elétrons guiado magneticamente, com intensidades reguláveis entre 10 e 200 mA e energias entre 0 e 150 eV. Apesar deste trabalho ser focado em cátions também é possível produzir ânions com esta fonte por captura eletrônica de elétrons de baixas energias. Depois da ionização realizada no bloco de íons os aglomerados são extraídos da região de interação por um conjunto de lentes eletrostáticas. Dois defletores permitem que o feixe possa ser curvado

horizontal e verticalmente antes de adentrarem ao conjunto de lentes do espectrômetro. Uma visão esquemática da fonte de íons pode ser vista na Figura 20, a seguir.

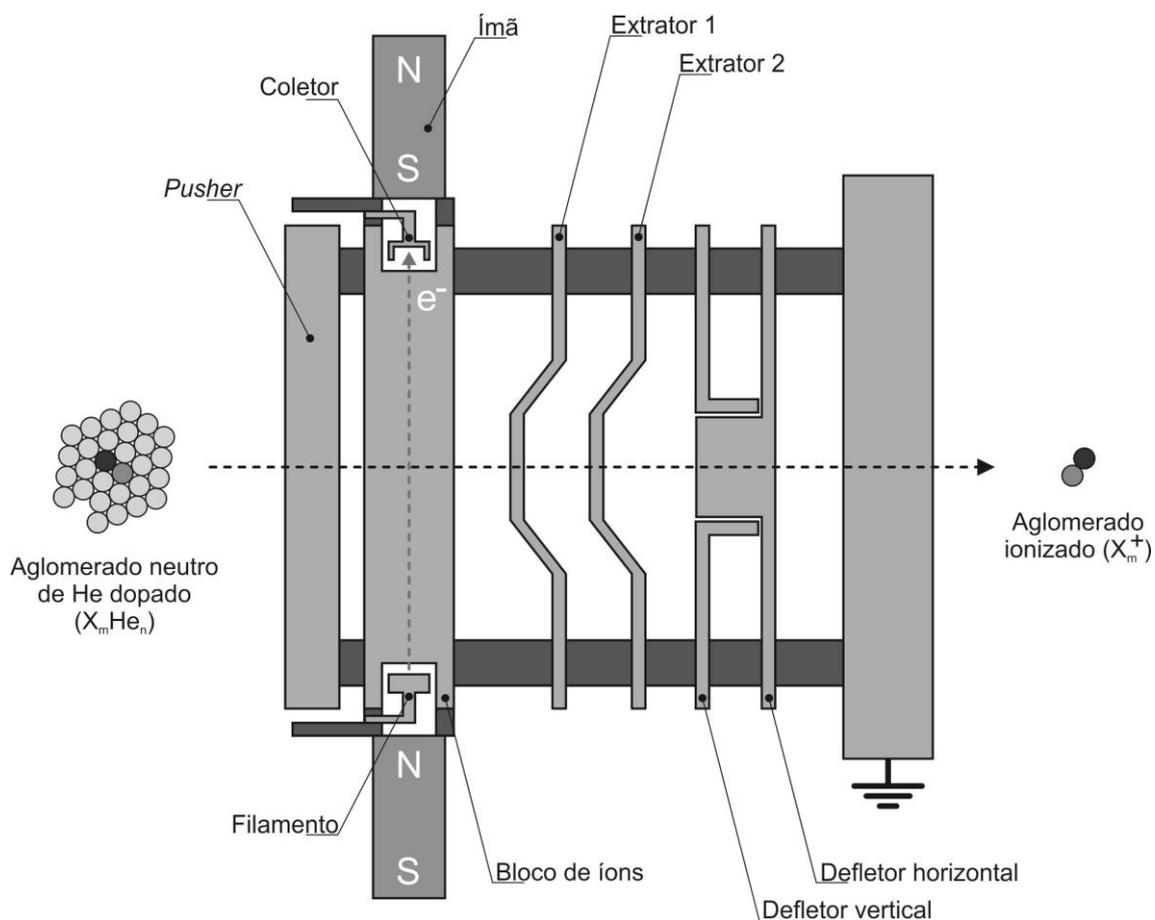


Figura 20: Diagrama esquemático da fonte de íons. Gotículas neutras de hélio dopadas adentram o bloco de íons onde interagem com um feixe de elétrons guiado magneticamente produzindo aglomerados ionizados que são extraídos por um conjunto de lentes eletrostáticas e acelerados rumo ao espectrômetro de massa por tempo de voo. Fonte: adaptada de [129]

4.4 ESPECTRÔMETRO DE MASSA POR TEMPO DE VÔO

Foi utilizado neste experimento um espectrômetro de massa comercial (Tofwerk, modelo HTOF). Este aparelho utiliza forças eletrostáticas para separar os íons por intermédio de campos elétricos de acordo com suas razões massa sobre

carga (m/z). A idéia básica é medir o tempo que os íons levam para percorrer uma determinada distância e atingir o detector. Todas as voltagens utilizadas no espectrômetro foram geradas em uma única fonte de alimentação controlada pelo mesmo computador onde a aquisição dos dados foi realizada.

Para ilustrar o processo de funcionamento do aparelho nas seções seguintes utilizaremos duas espécies fictícias, A^+ e B^+ , com $m_B > m_A$. A Figura 21, a seguir, apresenta uma visão esquemática geral do espectrômetro de massa.

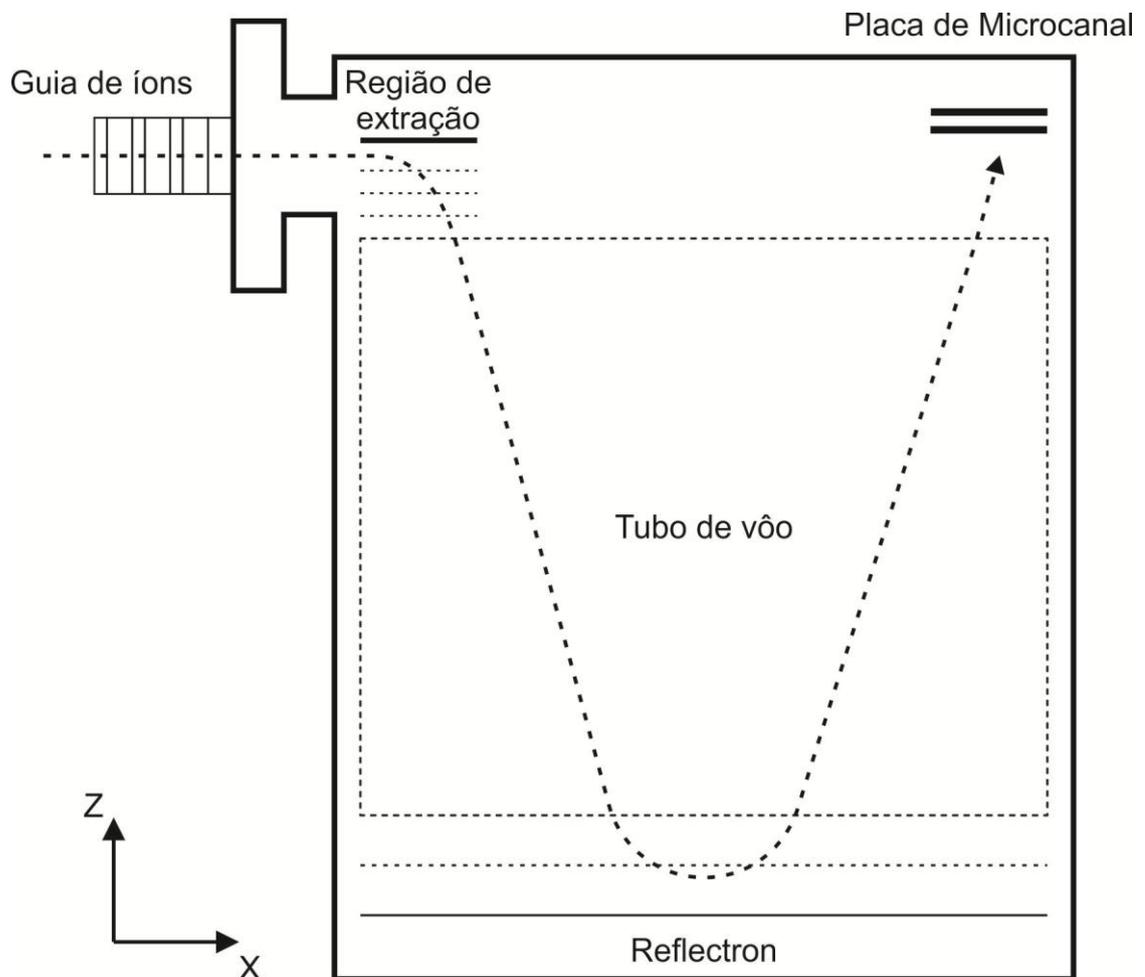


Figura 21: Visão esquemática geral dos componentes internos do espectrômetro de massa utilizado neste experimento. Fonte: adaptada de [129].

4.4.1 Guia de íons

Um guia de íons foi posicionado imediatamente após a região de ionização com a finalidade de direcionar o feixe iônico, acelerando-o a 40 eV e modelando-o de forma que o pacote de íons extraído no espectrômetro tenha distribuições espaciais e de energias cinéticas estreitas. Formado por uma série de doze lentes einzel, pode ser dividido em dois estágios: o primeiro, com uma voltagem própria, tem a função de focalizar o feixe nos pontos de entrada e saída do guia; O segundo, por sua vez, composto de um conjunto de dez lentes, é responsável pelo transporte dos íons até a região de extração do espectrômetro. Neste segundo estágio o eletrodo mais interno é mantido em um determinado potencial enquanto que o par de eletrodos externos é mantido aterrado, como é possível ver pela Figura 22.

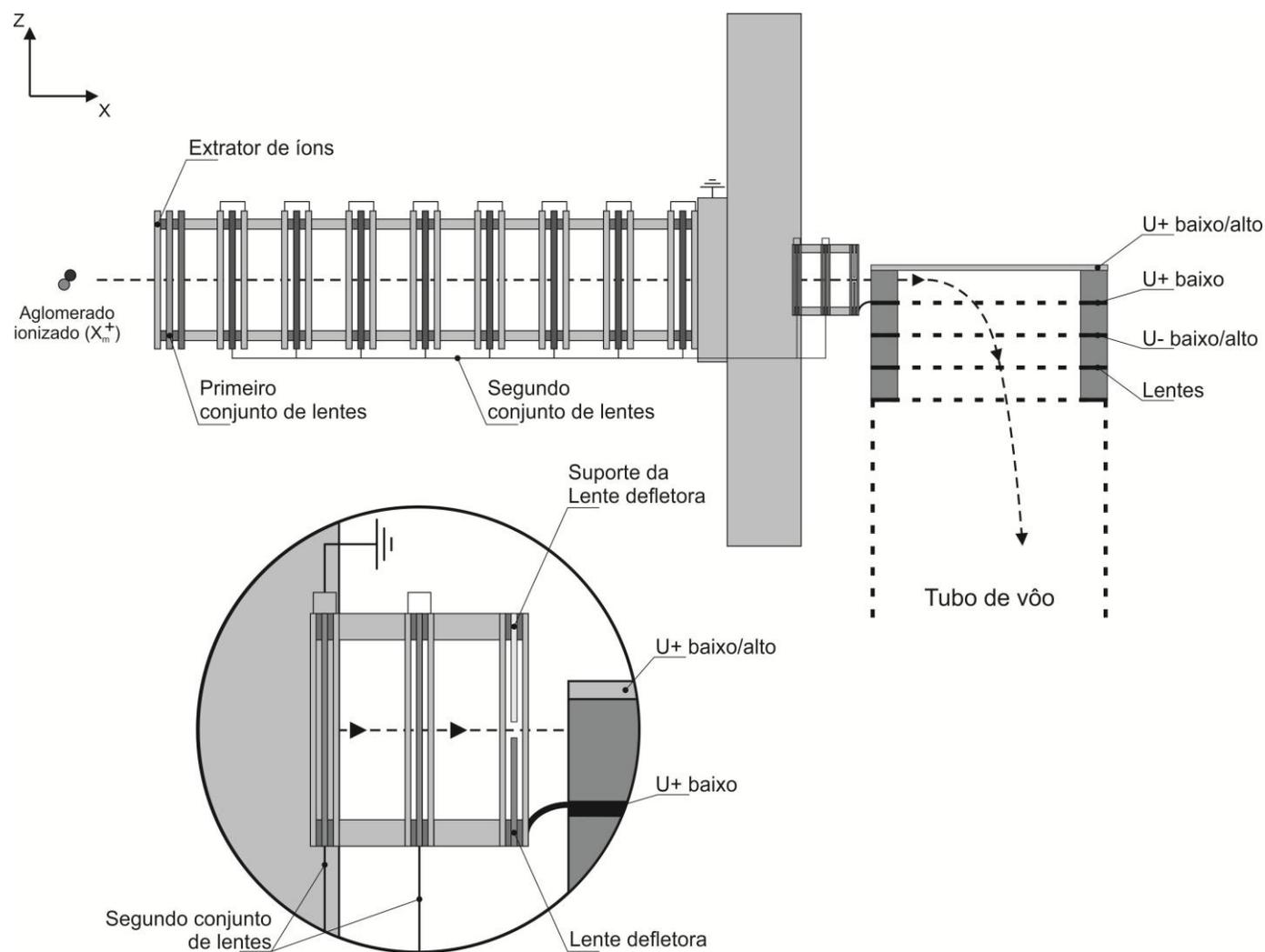


Figura 22: Visão esquemática do guia de íons e da região de extração do espectrômetro de massa por tempo de vôo utilizados para a coleta de dados. Fonte: adaptada de [129].

4.4.2 Região de extração

Após a passagem pelo guia de íons o feixe atinge o primeiro intervalo em uma série de cinco lentes que constituem a região de extração do espectrômetro. A primeira lente consiste em uma placa metálica, enquanto que as seguintes constituem de uma malha metálica fina com 95% de transmissão com respeito a íons. Este conjunto de lentes está orientado perpendicularmente à direção de propagação do feixe, com os íons se movendo na direção negativa do eixo Z.

Vale notar que por todo o conjunto de lentes einzel e até o início da região de extração os íons foram sujeitos a aceleração apenas no eixo X. Ainda, é importante ter claro que antes do início das medidas – que denominaremos por $t < 0$ – o potencial das duas primeiras lentes extratoras é mantido o mesmo do último conjunto de lentes do guia de íons, com o objetivo de formar uma região livre de campo no primeiro estágio de extração. Portanto, a velocidade em X dos íons, neste estágio anterior ao início da medida, depende somente da diferença de potencial entre a fonte de íons (Figura 20) e a última lente do guia de íons (U+ baixo - Figura 22). A partir deste momento, portanto, a componente X da velocidade dos íons não muda e todos os campos elétricos resultam em acelerações somente na direção Z.

No início da medida ($t = 0$) o potencial da primeira lente é configurado para altamente repulsivo enquanto o da terceira para altamente atrativo. As lentes subseqüentes são configuradas de forma que o conjunto se torne uma “cascata” de potenciais aceleradores na direção negativa do eixo Z.

Neste primeiro campo elétrico \vec{E}_1 , entre a primeira e segunda lentes, os íons são acelerados por $\vec{F} = \vec{E}_1 \cdot q$ em direção ao potencial mais atrativo. Se considerarmos A⁺ e B⁺ próximos à lente repelente quando da aplicação dos campos, podemos admitir

uma distância d até a segunda lente, na qual estes íons, ao percorrer, ganham energia cinética $E_{kin} = \Delta U \cdot q = \frac{1}{2}mv^2$ e o íon A^+ , por ser mais leve, percorre esta distância em menos tempo adquirindo maior velocidade em comparação com B^+ :

$$t(m) = \sqrt{\frac{m \cdot d^2}{2 \cdot \Delta U \cdot q}} \quad (4.2)$$

$$v(m) = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta U \cdot q}{m}} \quad (4.3)$$

Ao adentrar as sucessivas regiões de campo entre as grades o mesmo processo ocorre, produzindo um efeito cascata, diferenciando cada vez mais os íons com respeito ao tempo de voo e velocidade. Após o pulso, os potenciais são retomados para sua configuração inicial ($t < 0$) e o processo se repete para uma nova leva de íons advindos da fonte.

Teoricamente, seria possível separar os íons com respeito ao tempo de voo e detectá-los com a utilização de apenas um campo pulsado e um detector. No entanto, o desempenho de sistemas como este é bem abaixo do desejado, principalmente pelo fato de que os íons possuem distribuições espaciais e de velocidades quando na região de extração, em $t = 0$, o que, por consequência, faz com que íons com a mesma razão carga sobre massa possam ter diferentes trajetórias e energias cinéticas. Assim, sinais de várias espécies podem atingir o detector ao mesmo tempo, se sobrepondo e gerando um espectro incorreto.

De fato, íons em diferentes posições com respeito ao eixo Z na primeira região de aceleração terão diferentes energias ao atingir a segunda lente. Para minimizar este problema, a maior parte da aceleração é aplicada a partir da segunda região de extração, na qual se sabe que todos os íons percorrerão a mesma distância. Assim, é possível limitar a distribuição de energias devido a diferentes posições iniciais.

As voltagens de extração são pulsadas em intervalos de $4\mu s$ com amplitude total de $1,4 kV$. O espectrômetro de massa utilizado neste trabalho é capaz de operar a uma frequência máxima de $2000 kHz$, embora as típicas frequências usadas estejam em torno de $10 kHz$, por permitirem a investigação de uma faixa de massa maior, tornando possível obter dados referentes a grandes aglomerados contendo várias moléculas de C_{60} , por exemplo (Seção 5.2).

4.4.3 Tubo de vôo

É denominada tubo de vôo a região de campo livre subsequente à região de extração (Figura 21). Nesta região a separação em tempo dos sinais de A^+ e B^+ é incrementada, visto que as duas espécies deixam a região de extração com velocidades diferentes.

4.4.4 Reflectron

Posicionado exatamente na metade do caminho percorrido pelos íons no tubo de vôo, este aparelho tem a função de compensar as diferenças nos valores iniciais de energia cinética com respeito ao eixo Z de íons que possuem a mesma

razão massa sobre carga. Ao aumentar a trajetória dos íons com maior velocidade, já que estes penetram mais profundamente a região de campo, é possível fazer com que espécies iguais com velocidades diferentes atinjam o detector em intervalos de tempo mais próximos dos quais atingiriam sem a mudança na trajetória.

As grades responsáveis por gerar o campo elétrico desacelerador do *reflectron* são posicionadas de forma paralela às lentes da região de extração, fazendo com que apenas as velocidades na direção Z sejam afetadas. Como os íons apresentam alguma velocidade na direção X, adentram à região do *reflectron* fazendo um ângulo e percorrendo trajetória parabólica enquanto sob ação do campo. Ao saírem da região de influência e entrarem novamente no tubo de vôo com destino ao detector, sua trajetória apresenta deflexão com respeito ao ângulo de entrada dos íons, como pode ser verificado na Figura 21.

4.4.5 Placa de microcanais (MCP)

Um detector do tipo placa de microcanais (MCP – do inglês *microchannel plate*) é um conjunto de 10^4 a 10^7 multiplicadoras eletrônicas em miniatura orientadas paralelamente entre si em uma matriz de cristais de chumbo. Esta matriz é tratada de forma a otimizar as características de emissão secundária de cada canal (multiplicadora) e também tornar semicondutoras as paredes dos canais, de forma a possibilitar o reabastecimento de cargas a partir de uma fonte de voltagem externa. Cada canal pode ser considerado como uma estrutura de dinodos contínua e também como sua própria cadeia de resistores de dinodos. O contato elétrico paralelo é fornecido a cada canal através da deposição de uma camada metálica, usualmente composta por uma liga de níquel, cromo e ferro nas superfícies anterior e posterior do

MCP. É também comum o uso de CsI, CuI, MgF₂, MgO, KBr e Au, dependendo do que se deseja detectar. Estas camadas atuam, também, como eletrodos de entrada e saída, com uma resistência típica da ordem de 10⁹ Ω. [173]. Os vários modelos existentes de MCP podem diferir em inúmeros aspectos, como por exemplo, tamanho, diâmetro dos poros, densidade de canais, disposição espacial das multiplicadoras, ângulo em relação ao feixe detectado, relação de aspecto (comprimento/diâmetro do canal), revestimento e assim por diante. A Figura 23 apresenta um modelo aproximado de uma placa de microcanais semelhante às utilizadas para obtenção de dados neste trabalho.

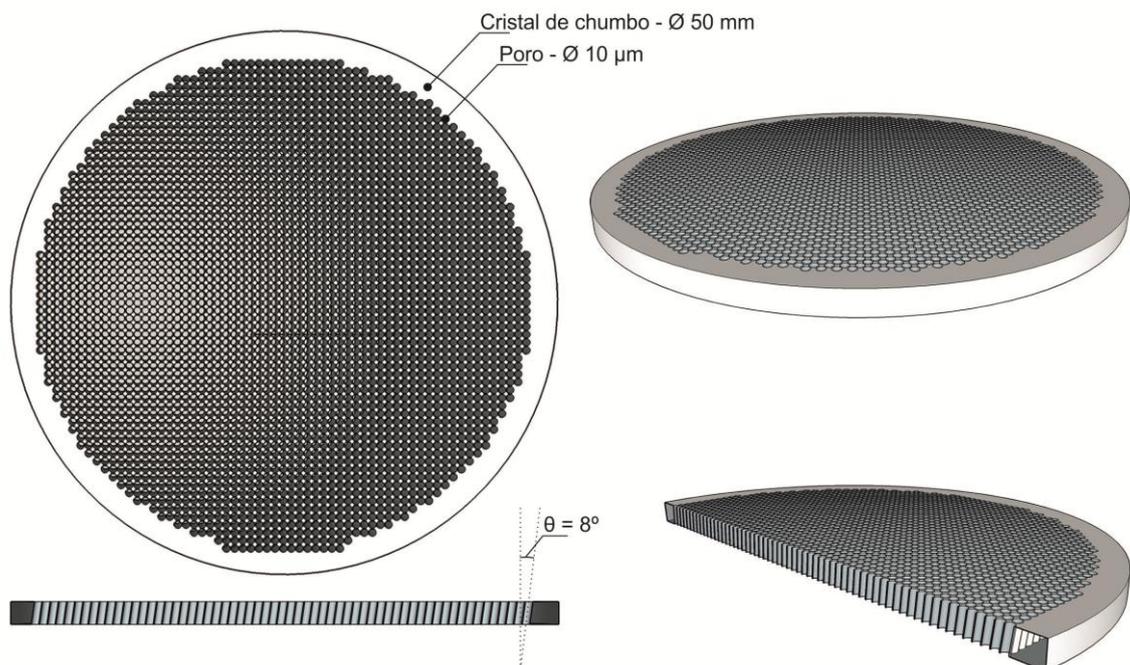


Figura 23: Esquema de uma placa de microcanais (MCP). Fonte: elaborada pelo autor.

4.4.5.1 Princípio de funcionamento

O funcionamento de uma placa de microcanais se dá quando as superfícies anterior e posterior do conjunto de multiplicadoras são submetidas a uma diferença de potencial de algumas centenas de volts. Elétrons, fótons ou, neste caso específico, íons que atingem a região inicial do tubo, de mais baixa voltagem, liberam elétrons secundários pelo interior do canal, que sofrem a ação do campo elétrico gerado pelo potencial aplicado às extremidades. Assim, os elétrons secundários são acelerados em direção ao maior potencial, ou seja, ao final do tubo. Durante este trajeto ocorrem colisões contra a parede interna do poro, o que gera a liberação de mais elétrons secundários que realizam o mesmo processo, denominado de “cascata”, que resulta em um número muito grande de elétrons emergindo do final do tubo. Em certas circunstâncias é possível que o pulso iniciado por um único elétron contenha mais que 10^9 partículas de saída, embora comumente se trabalhe com ganhos da ordem de 10^4 a 10^7 . É possível, portanto, não apenas amplificar correntes diretas, mas também realizar a contagem de partículas carregadas que atingem o detector através da produção de pulsos elétricos correspondentes. Adicionalmente, é possível atingir resoluções temporais ultra-rápidas, menores que 100 ps e resoluções espaciais limitadas apenas pelas dimensões e espaçamentos de cada canal [173, 174]. A Figura 24 ilustra este processo para uma única multiplicadora de elétrons.

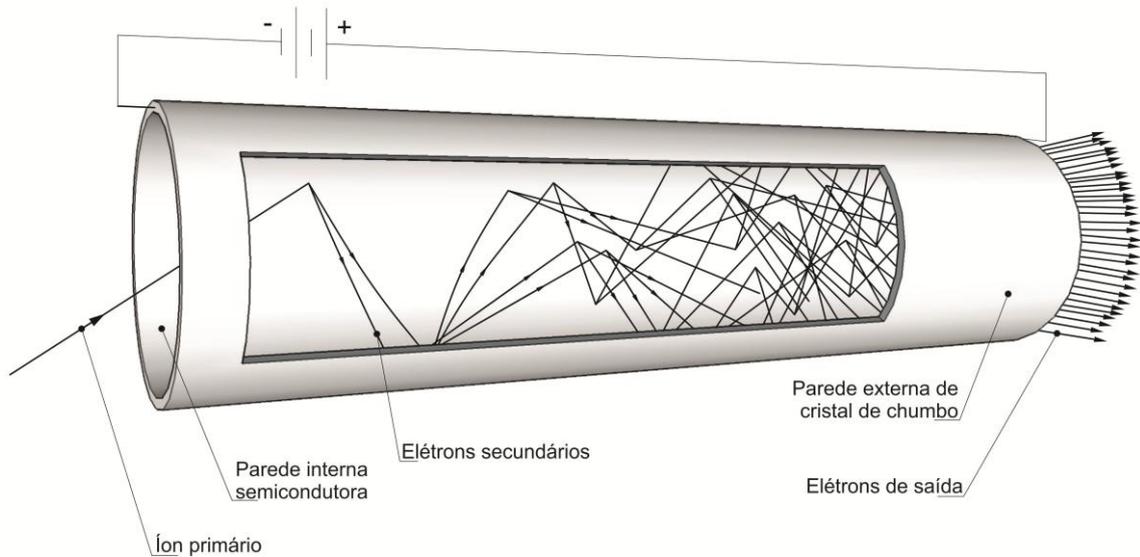


Figura 24: Princípio de funcionamento de uma multiplicadora de elétrons. Fonte: adaptado de [173]

Para uma multiplicadora eletrônica em linha reta, como a da Figura 24, onde um elétron incidente produz δ elétrons secundários, é possível deduzir que δ^2 elétrons são produzidos no segundo estágio, δ^3 no terceiro, e assim por diante. Assim, o ganho G é dado por $G = \delta^n$, com n o número de estágios de colisões.

Intuitivamente, é razoável supor que a energia da colisão de um elétron secundário com a parede interna da multiplicadora aumente com respeito à voltagem aplicada em suas extremidades. É, também, razoável supor que o número de colisões decresça com o aumento de V . Assim, considerando-se as emissões secundárias normais às paredes do canal, tem-se [174]

$$G = \left(\frac{KV_0^2}{4V\alpha^2} \right)^{\frac{4V\alpha^2}{V_0}}, \quad (4.4)$$

onde

G é o ganho;

V_0 é a voltagem aplicada;

V é a energia inicial do elétron secundário ($\sim 1 \text{ eV}$);

α é a razão comprimento sobre diâmetro;

K é a constante proveniente da relação $\delta = KV_c$, onde

δ é o coeficiente de emissão secundária e

V_c é a energia de colisão em eV .

Embora o gráfico da equação (4.4) apresente um ponto de máximo, ou seja, espera-se que o sinal decresça após certo ponto, experimentalmente verifica-se uma saturação do sinal em valores muito mais altos que os da previsão teórica. Esta discrepância se dá, basicamente, por dois motivos: primeiro, considerou-se somente as trajetórias normais à superfície interna da multiplicadora; segundo, não foram levados em consideração efeitos de *feedback* iônico.

4.4.5.2 *Feedback* iônico

Os efeitos denominados de *feedback* iônico surgem pela mesma razão pela qual é necessário o uso de um *skimmer* (seção 4.1.5) – existência de gás residual na câmara. O grande ganho de sinal proporcionado por uma multiplicadora aumenta a probabilidade de se ionizar positivamente moléculas remanescentes que porventura se encontrem na região de saída do tubo. Estes íons positivos (retro-íons) são, por conseguinte, acelerados em direção ao início da multiplicadora e, ao colidirem com a parede, produzem elétrons secundários que dão início a uma nova cascata, gerando um aumento considerável no sinal de saída, que não corresponde ao sinal real gerado pela entidade primária [174].

Pode se dizer que o *feedback* iônico é uma faca de dois gumes: dependendo do tipo de experimento a amplificação imensa de sinal gerada pode ser um fator de auxílio, embora valha ressaltar que ao utilizar este efeito passa-se a ter uma dependência do sinal com a pressão residual na câmara, o que pode constituir um sério problema. Especificamente, em espectrometria de massa este efeito introduz dados incorretos, ao distorcer os espectros. Embora não se consiga eliminar totalmente este efeito indesejado é possível trazer o patamar de saturação para valores menos exorbitantes com o emprego de uma medida simples: a flexão do tubo da multiplicadora. Tal medida nada tem a ver com o número de retro-íons criados na saída do tubo, que é proporcional ao número de elétrons, à pressão residual e à eficiência do processo de ionização. No entanto, o perfil curvo faz com que os íons se choquem com a parede em uma posição mais próxima de sua saída, fazendo com que um número menor de estágios de colisões aconteça, diminuindo, assim, consideravelmente, o número de elétrons secundários gerados. Quanto mais próximo da saída do tubo ocorrer a colisão, menos pronunciado será o efeito de *feedback* iônico, como é possível ver pela Figura 25.

Naturalmente, pode-se ver, a partir da Figura 23, que os canais das placas utilizadas neste trabalho não aparentam ser curvos. Isto se deve ao fato de que a construção de MCP's finas ($\sim 0,5 \text{ mm}$) com microcanais curvos é extremamente cara e complexa. Entretanto, é possível contornar esta dificuldade tecnológica com a utilização conjunta de dois detectores MCP na chamada configuração *chevron* – a mesma utilizada neste trabalho.

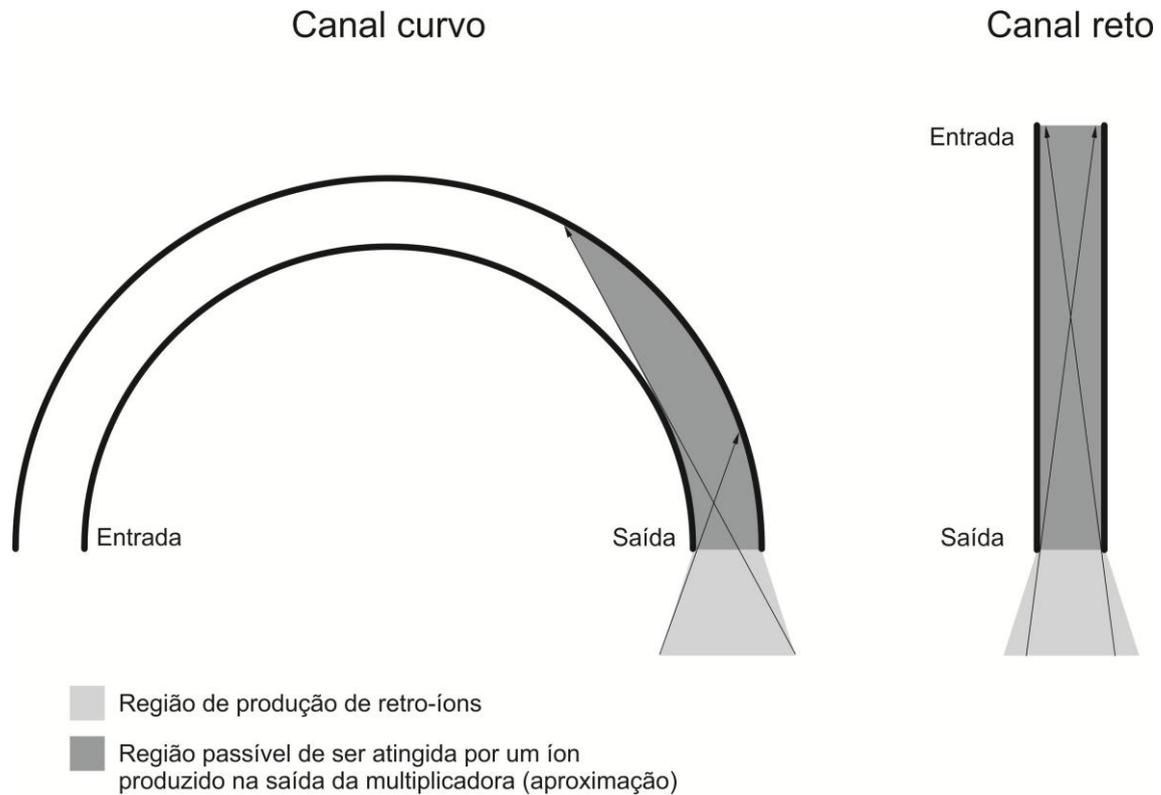


Figura 25: Diagrama comparativo de cortes transversais de dois MCP's hipotéticos, um curvo e um reto. A região de criação de retro-íons está hachurada em cinza claro. As trajetórias representadas pelas setas nas figuras são de caráter meramente ilustrativo, pois sabe-se que não são retilíneas no interior dos tubos. É possível ver pela análise qualitativa representada pela região hachurada em cinza escuro que os retro-íons são capazes de atingir toda a extensão da multiplicadora reta, enquanto atingem apenas o último terço no canal curvo. Fonte: elaborada pelo autor.

4.4.5.3 Configuração *chevron*

Uma das formas encontradas para se diminuir o *feedback* iônico sem efetivamente curvar os canais é associar duas placas nas quais seus canais façam um ângulo com a direção radial da matriz de cristal de chumbo [175], denominada configuração *chevron*, como pode ser visto a partir da Figura 26.

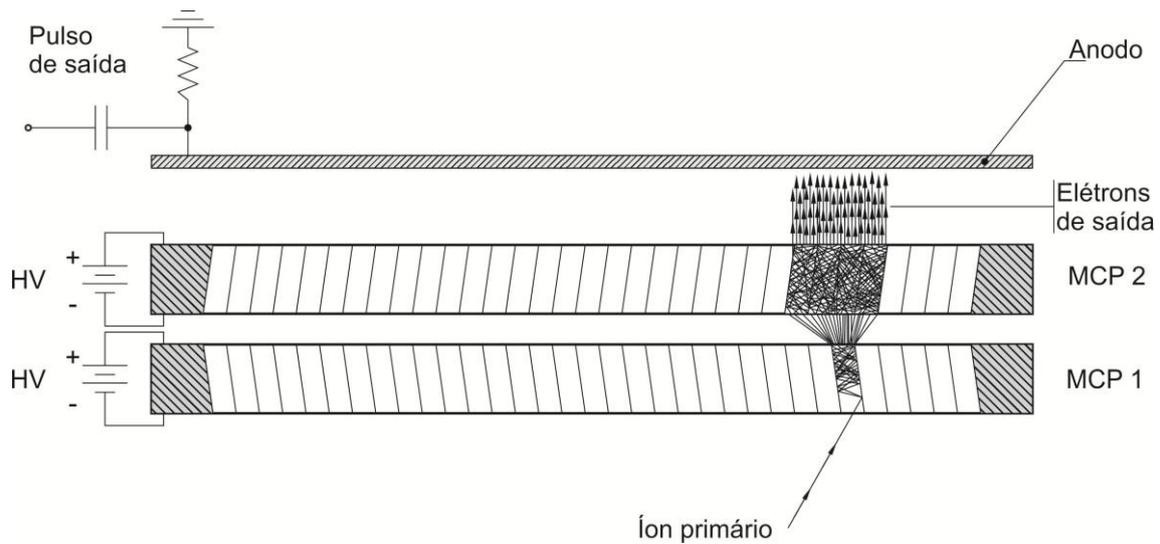


Figura 26: Esquema de operação de duas MCP em configuração *chevron*. Neste trabalho detectou-se íons positivos, mas as MCP's também podem ser usadas para detecção de íons negativos ou fótons. Fonte: adaptado de [173].

No caso específico deste trabalho os canais estão inclinados 8° com relação ao eixo da matriz, o que faz com que exista um ângulo de 164° entre si, propiciando uma mudança de direção suficientemente grande para inibir a chegada de retro-íons ao início da primeira placa [173].

Foram utilizados MCP's da marca Photonis modelo 40/12/10/8/D/60:1 com 40 mm de diâmetro, poros com $10 \mu\text{m}$ de diâmetro, 8° de inclinação e relação de aspecto de 60:1, o que equivale a altura dos poros de 0,6 mm. O pulso de saída é detectado por uma placa de coleta de dados localizada no computador de controle, que é o mesmo que controla o fluxo de gás no aparelho, pressões e voltagens. Software específico do espectrômetro transforma o sinal em um espectro passível de análise que é salvo em um arquivo .HDF5 que pode ser exportado para formatos lidos pelos *softwares* mais comuns de tratamento de dados.

4.4.6 Sistema de vácuo

Quando todas as quatro sub-câmaras de captura estão em operação, o experimento apresenta sete regiões de bombeamento diferencial independentes, cada uma equipada com, pelo menos, uma bomba turbomolecular e um medidor de pressão de catodo frio (PKR 261, Pfeiffer Vacuum).

A selagem das câmaras se dá por anéis de cobre ou borracha, dependendo da frequência de abertura. Por exemplo, nas câmaras de captura são utilizados anéis de borracha, visto que o forno de C_{60} precisa ser frequentemente reabastecido e as paredes das câmaras limpas de resquícios de amostras. Por motivos semelhantes usa-se borracha nas flanges de conexão do criostato e também nas conexões que separam as câmaras. Já as conexões das bombas turbomoleculares, medidores de pressão e passadores elétricos são selados com anéis de cobre. A Figura 27 apresenta um esquema do sistema de vácuo.

Para manter a pressão em torno de 10^{-4} mbar na fonte de aglomerados de He – onde há a maior carga sobre o sistema de vácuo – é utilizada, para o pré-vácuo, uma bomba mecânica Duo 65, Pfeiffer Vacuum, com velocidade de bombeamento de $65\text{ m}^3/h$, e duas bombas DN 250 CF: TPU 2301 P e TMU 1601 P, Pfeiffer Vacuum, com velocidades de bombeamento de 1900 l/s e 1380 l/s , respectivamente. As quatro câmaras de captura são equipadas cada uma com uma bomba DN 63 CF Hi-Pace 80 (Pfeiffer Vacuum) com velocidade de 67 l/s , com o pré-vácuo garantido por uma bomba mecânica Duo 35, Pfeiffer Vacuum. As câmaras da fonte de íons e do espectrômetro de massa compartilham o pré vácuo proporcionado por uma bomba mecânica Duo 35, Pfeiffer Vacuum, com velocidade de $35\text{ m}^3/h$. Respectivamente,

as bombas turbomoleculares são: DN 160 CF TMU 512P e DN 100 CF TMU 261, ambas produzidas pela Pfeiffer Vacuum.

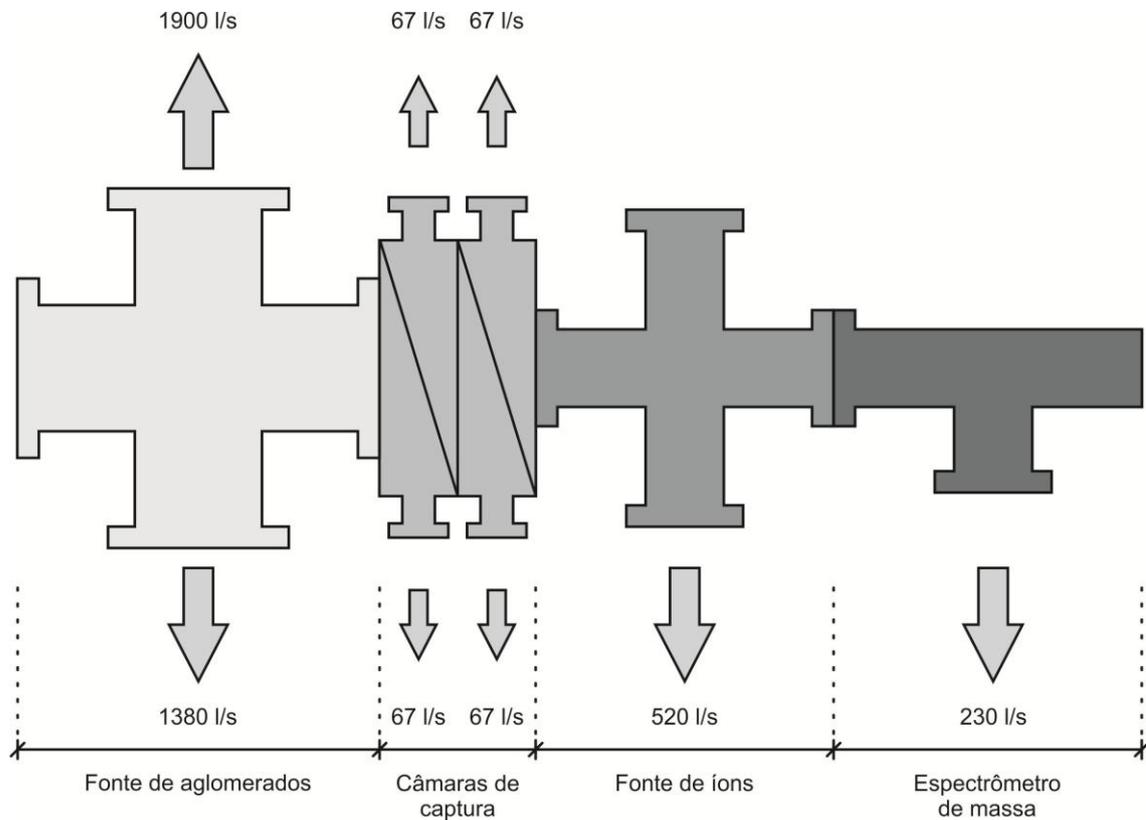


Figura 27: Visão esquemática do sistema de vácuo. Fonte: adaptada de [129].

Como é possível ver a partir da Tabela 4, ocorre um aumento de pressão de três ordens de magnitude na câmara da fonte de aglomerados a partir do momento em que esta é colocada em operação. É possível notar, ainda, que o bombeamento diferencial é eficiente, visto que o aumento de pressão nas câmaras da fonte de íons e do espectrômetro é insignificante.

Tabela 4: Valores típicos de pressões registradas durante a operação do aparelho.

Condições de operação	Pressão (mbar)			
	Fonte de aglomerados	Câmaras de captura	Fonte de íons	Espectrômetro
$T = 300K; p_0 = 0 \text{ bar}$	1×10^{-8}	3×10^{-8}	3×10^{-8}	2×10^{-7}
$T = 300K; p_0 = 20 \text{ bar}$	3×10^{-6}	5×10^{-7}	3×10^{-8}	2×10^{-7}
$T = 10K; p_0 = 20 \text{ bar}$	3×10^{-5}	2×10^{-6}	3×10^{-8}	2×10^{-7}
Condições de captura	3×10^{-5}	$1 - 4 \times 10^{-5}$	$3 - 5 \times 10^{-8}$	$2 - 3 \times 10^{-7}$

4.4.7 Resolução

A combinação do processo de extração ortogonal em múltiplos estágios e da correção de trajetórias proporcionada pelo *reflectron* permite que as dispersões das energias cinéticas e velocidades sejam corrigidas a ponto de se aprimorar drasticamente o poder de resolução do aparelho, permitindo ser possível atingir $\frac{m}{\Delta m} = 6000$ (FWHM). Essa resolução permite a distinção de picos relativos a espécies com massas exatas muito próximas, como as apresentadas, a título de ilustração, na Figura 28, que traz uma seção de um dos espectros obtidos para aglomerados puros de etanol, e na Tabela 5, que reúne os valores exatos da massa para as espécies apresentadas na figura. É possível constatar um deslocamento nos valores de cada pico, que é atribuído ao processo de calibração do espectro. Isso, todavia, não invalida o argumento anterior, visto que os quatro picos são visivelmente distinguíveis. Neste trabalho a alta resolução do aparelho se mostrou útil por permitir realizar a distinção, no espectro, dos picos relativos a aglomerados puros de hélio daqueles referentes às

espécies dopantes ou produtos das reações nos aglomerados, impedindo a identificação errônea de números mágicos.

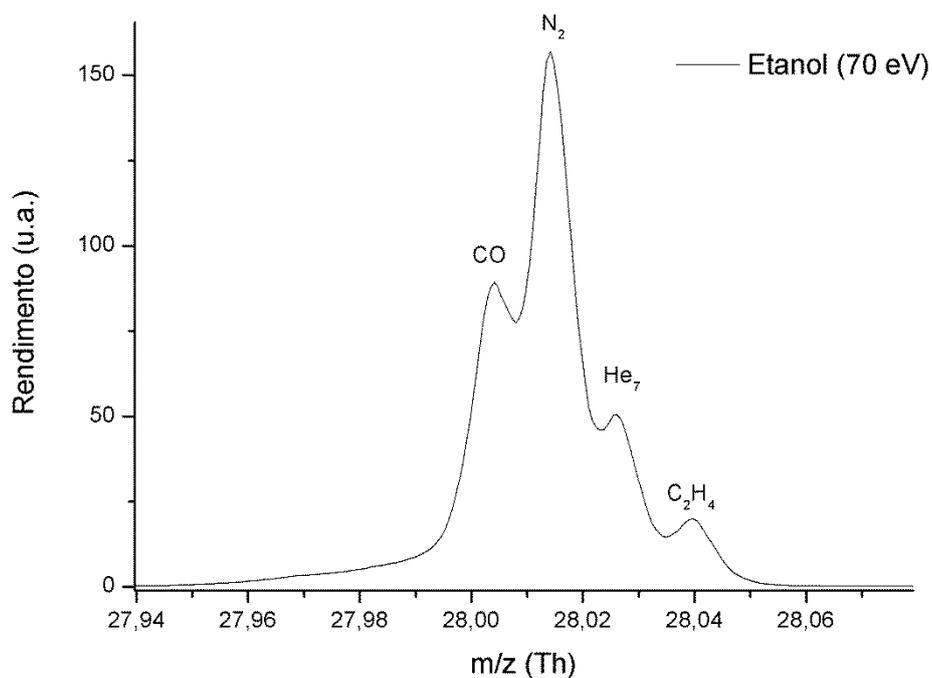


Figura 28: Seção de um dos espectros obtidos para aglomerados puros de etanol evidenciando a distinção de picos referentes a quatro espécies com massas exatas muito próximas.

Tabela 5: Massas exatas para as espécies apresentadas na Figura 28.

Espécie	Massa exata (Da)
CO	27.994915
N ₂	28.006148
He ₇	28.018223
C ₂ H ₄	28.0313

V. Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AGLOMERADOS DE ALCOÓIS

Os experimentos iniciais consistiram na investigação de aglomerados puros de metanol e etanol. Como apenas uma das amostras foi utilizada por vez, não houve necessidade da divisão da câmara de captura em quatro compartimentos, sendo mantida a configuração de duas câmaras sem que isto afetasse de alguma forma os dados obtidos. Um forno, o mesmo utilizado para a evaporação do C₆₀ nas etapas subsequentes do experimento, permaneceu montado na segunda câmara de captura durante toda esta primeira fase. Entretanto, não produziu interferência, já que o fio resistivo responsável por elevar a temperatura do mesmo foi mantido desligado, evitando a evaporação de moléculas de fulereno. Foram conduzidas, em paralelo, simulações computacionais visando melhor compreensão do sistema, para subsequente interpretação.

5.1.1 Aglomerados puros de metanol

5.1.1.1 Dados experimentais

Após o processo de ionização foram obtidos espectros da intensidade do sinal detectado em função da razão m/z . Um dos típicos espectros obtidos é mostrado na Figura 29.

É possível identificar a série de aglomerados puros de hélio até aproximadamente 750 Th. No que tange à série de metanóis, é evidente que o canal mais pronunciado é o protonado, como é possível verificar na Figura 30.

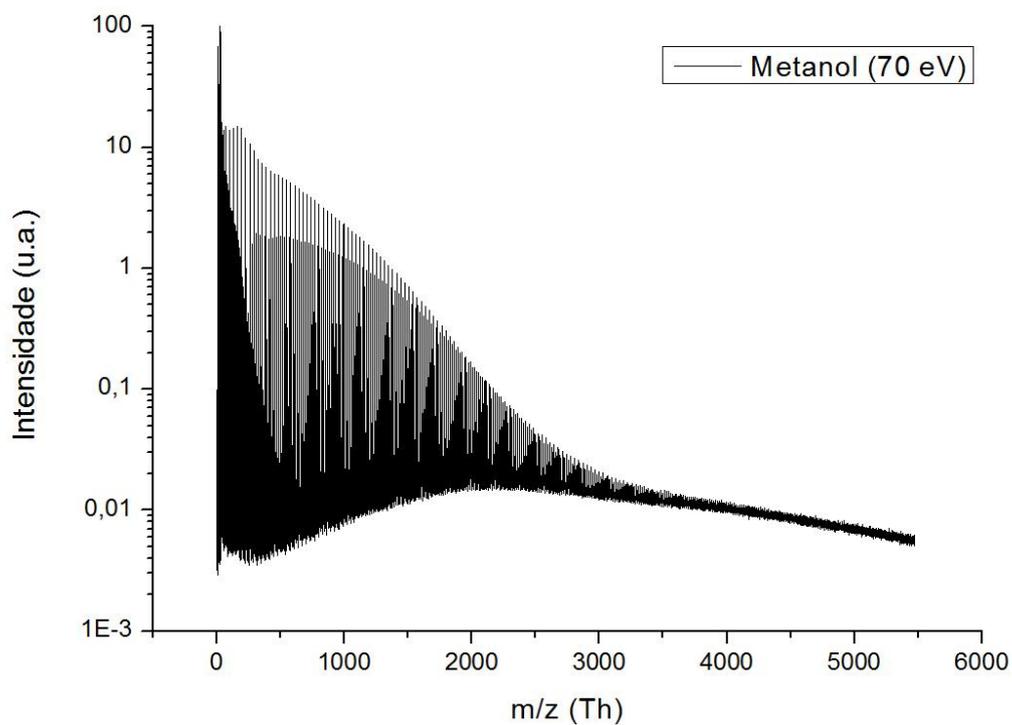


Figura 29: Espectro completo de amostra de metanol puro obtido pelo equipamento descrito no capítulo 4.

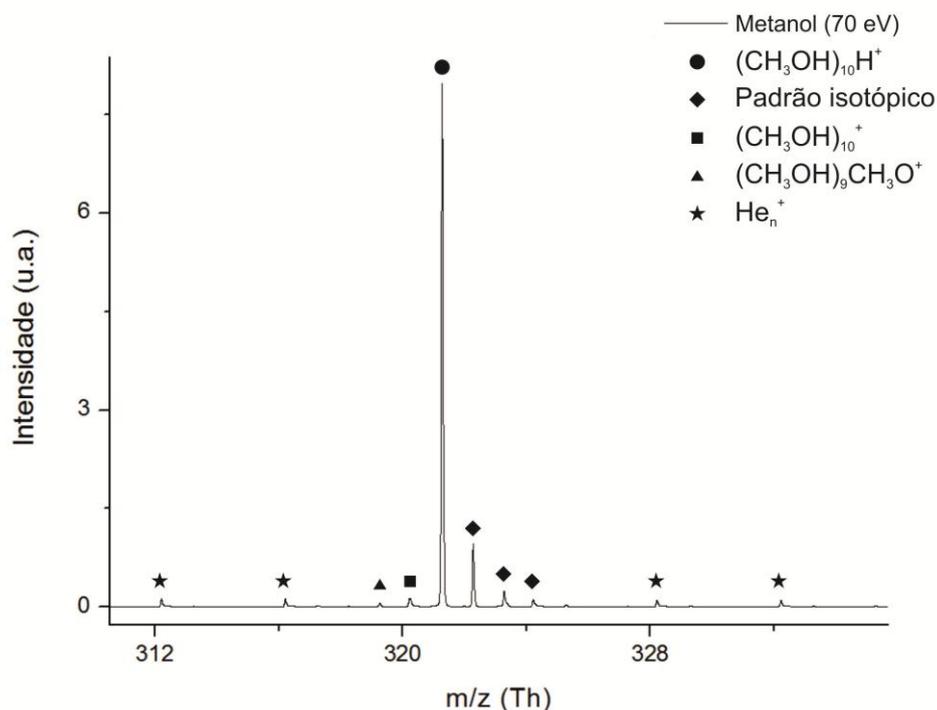


Figura 30: Parte do espectro apresentado na Figura 29 evidenciando o aglomerado composto por dez moléculas de metanol. Nota-se que o canal protonado é claramente dominante. Também é possível identificar os íons pai e desprotonado, bem como o padrão isotópico. Aglomerados puros de hélio coexistem, provenientes da ionização de gotículas que não realizaram processo de captura de dopantes.

Percorrendo o espectro foi possível identificar outras séries de picos que apresentaram padrões de repetição consistentes. Assim, foi identificada primeiramente uma série 18 Th acima dos picos $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$, como evidenciado na Figura 31, seguido de uma série com adição de 36 Th que só se torna pronunciável para valores de m/z maiores, como é possível ver na Figura 32. Uma terceira série, 54 Th acima de cada aglomerado de metanol protonado, que se torna evidente somente a valores de m/z ainda maiores que o da série anterior também é visível, conforme a Figura 33.

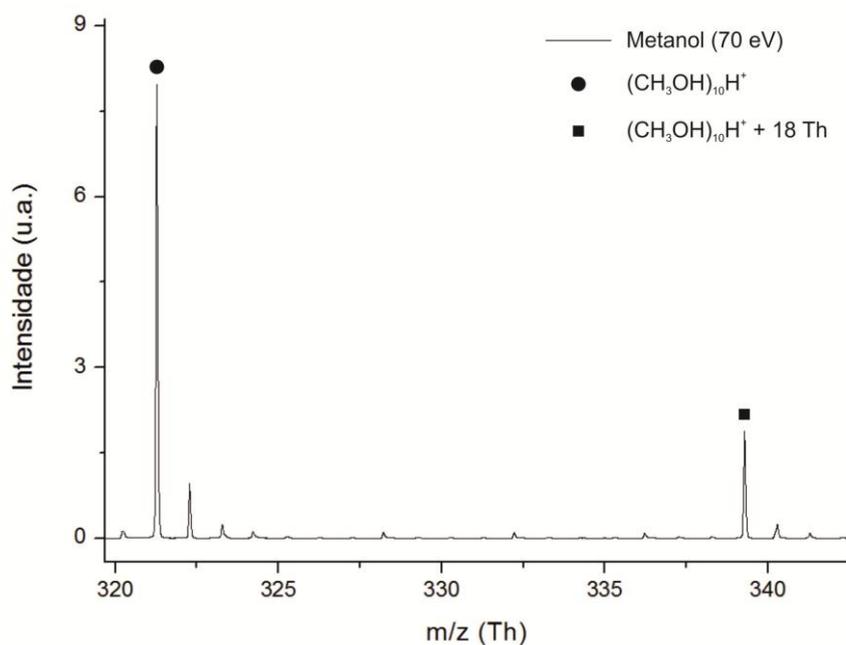


Figura 31: Parte do espectro obtido para o metanol puro evidenciando o pico distante 18 Th do metanol protonado.

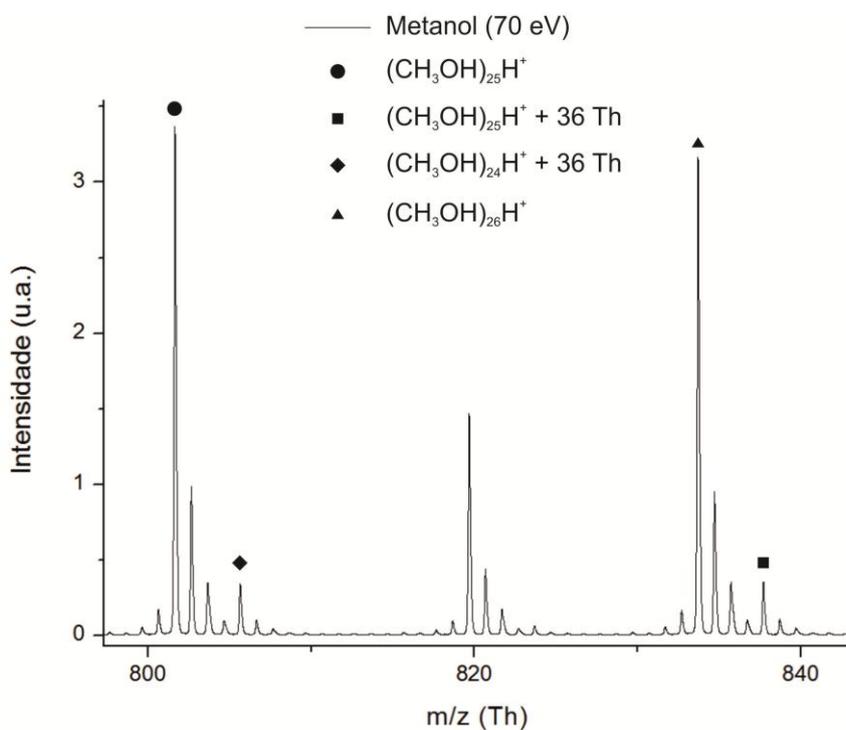


Figura 32: Série de picos 36 Th acima de cada aglomerado protonado de metanol. A intensidade destes picos é expressivamente maior que a intensidade dos padrões isotópicos dos aglomerados de metanol.

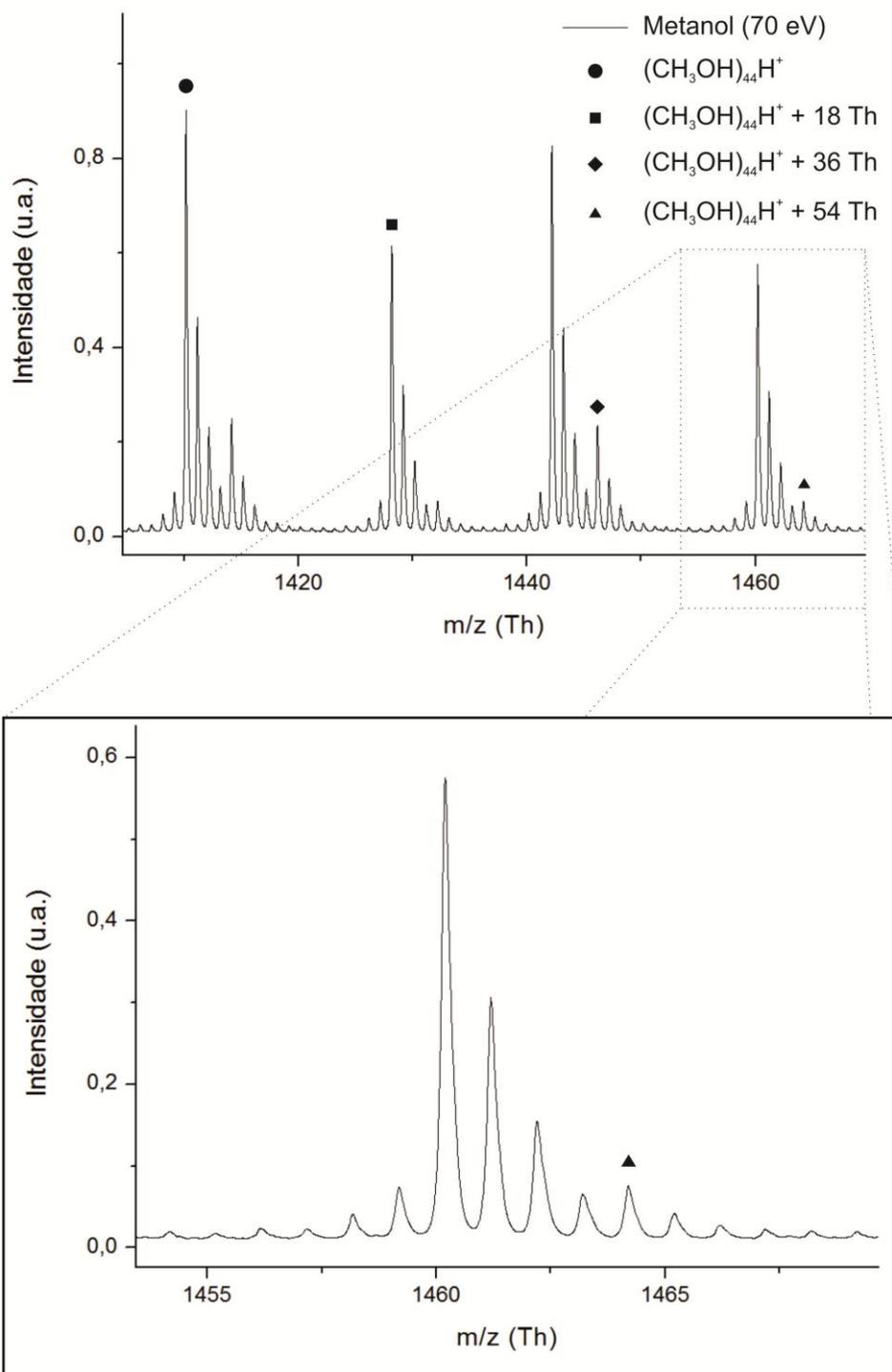


Figura 33: Acima, segmento do espectro para aglomerados puros de metanol evidenciando as séries de picos distantes 18, 36 e 54 Th do pico correspondente a um aglomerado protonado contendo 44 moléculas do álcool. Abaixo, o pico correspondente ao aglomerado $(\text{CH}_3\text{OH})_{44}\text{H}^+ + 54 \text{ Th}$ é evidenciado pelo triângulo.

As primeiras evidências da série 18 Th acima dos picos protonados foram encontradas para aglomerados contendo cinco monômeros, embora sinal realmente pronunciado tenha sido verificado a partir de sete moléculas, onde um rápido aumento na intensidade é verificado, como visto na Figura 34.

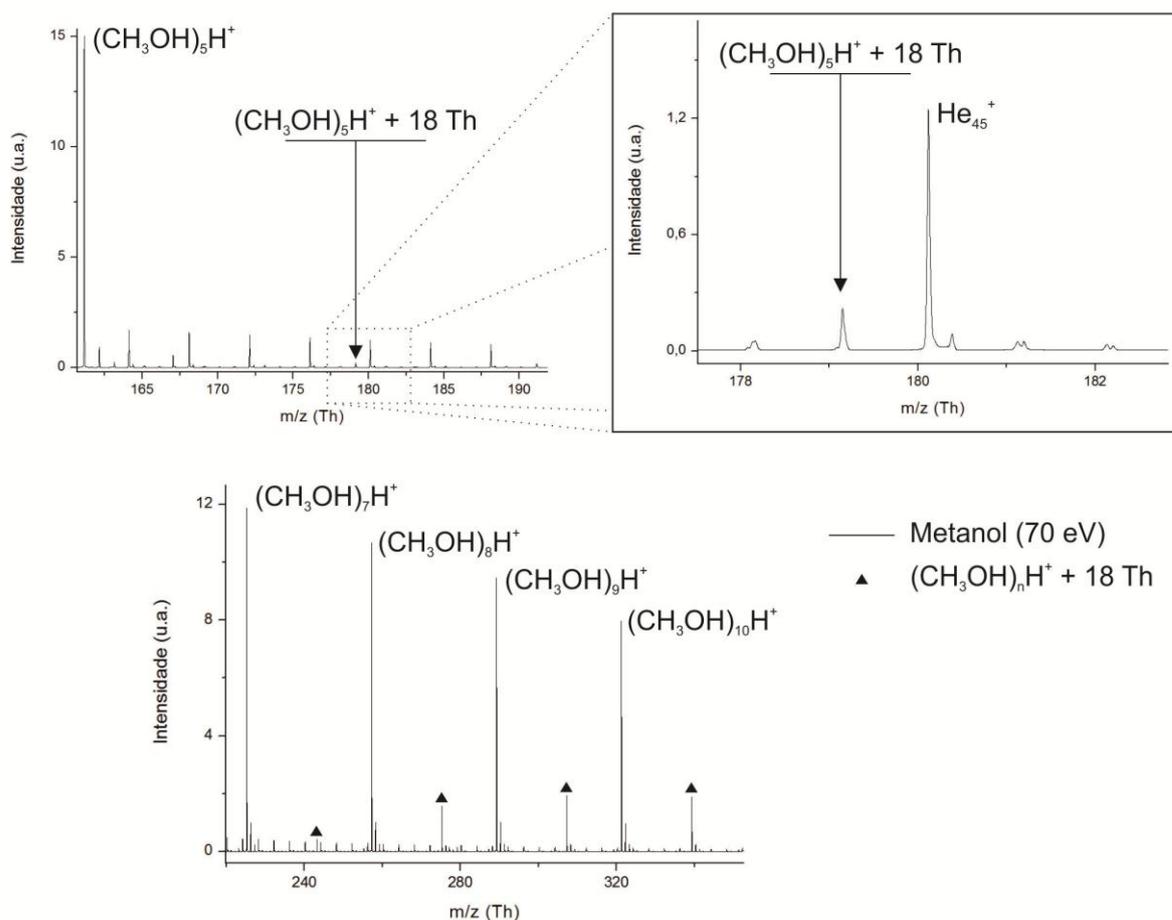


Figura 34: Primeiras evidências dos picos 18 Th acima dos aglomerados protonados de metanóis verificadas por um sinal pouco intenso para aglomerados contendo cinco monômeros. A partir de sete moléculas do álcool verifica-se um rápido aumento na intensidade do sinal.

Verificou-se, ainda, para os picos em questão, a presença de dois máximos referentes aos aglomerados contendo nove e quatorze monômeros de metanol, o primeiro mais evidente e o segundo mais modesto, como visto na Figura 35.

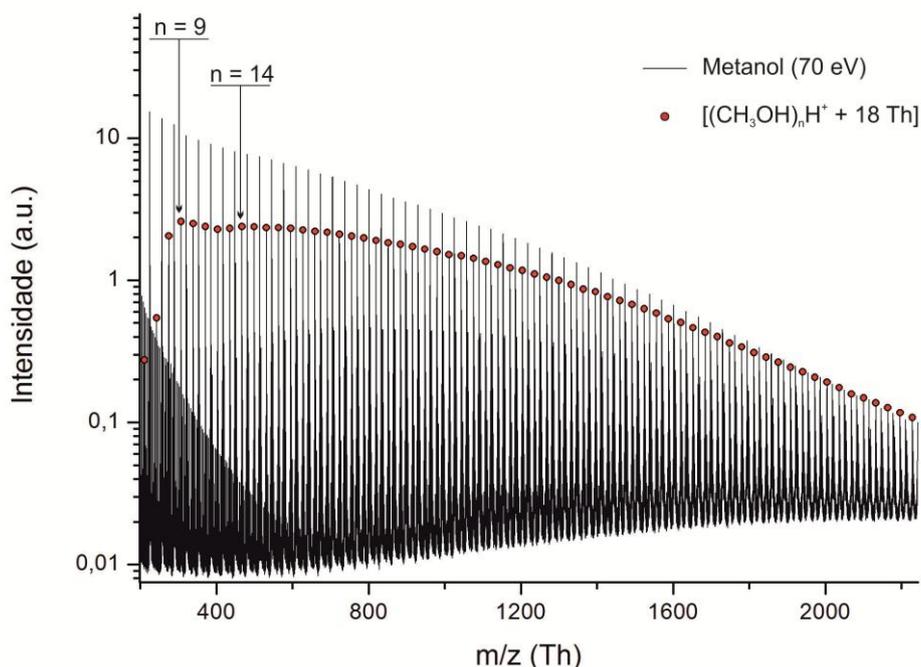


Figura 35: Máximos observados para as estruturas do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + 18 \text{ Th}]$ para 9 e 14 monômeros.

5.1.1.2 Discussão

Para uma descrição criteriosa do sistema anteriormente ao processo de ionização foram realizadas simulações computacionais onde a energia estérica foi minimizada para conjuntos moleculares neutros do tipo $(\text{MeOH})_n$ com $2 \leq n \leq 10$. As conformações espaciais encontradas são apresentadas na Figura 36. Os resultados conformacionais somados ao comportamento da gotícula nas simulações de DM sugerem que, para aglomerados puros e neutros de metanol, a disposição espacial das moléculas não segue o padrão de uma rede cristalina bem comportada, como descrito por Galvez [176] e Weng [177], apesar de a temperatura ser muito inferior à de solidificação para esta molécula (175,6 K). Em um primeiro momento seria de se

esperar que a disposição espacial das moléculas fosse tal que, pelo menos, se assemelhasse a uma rede cristalina, o que visivelmente não acontece, de acordo com as simulações. No entanto, é sabido, da física do estado sólido, que redes cristalinas começam a ser observadas somente para número relativamente elevado de moléculas. Para a água, por exemplo, são necessários 275 monômeros [178]. Infelizmente, ainda não há investigações deste tipo para o metanol. No entanto, podemos, por analogia, considerar que os aglomerados de tamanho máximo produzidos neste trabalho (~100 moléculas) se encontram abaixo do limiar de cristalização. Neste cenário o sistema tende, então, a formar uma rede de ligações de hidrogênio, produzindo anéis moleculares com ligações formadas a partir dos sítios OH de cada monômero. As simulações mostraram, ainda, que o aumento do número “n” de moléculas de álcool em um aglomerado puro propicia a transição entre disposições lineares ($n = 2$), bidimensionais ($n = 3, 4$) e tridimensionais ($n \geq 5$), no que tange às ligações de hidrogênio entre cada molécula. Estes resultados corroboram o trabalho de Guo e cols. [179], que propuseram estruturas em forma de anel para as configurações dos aglomerados de metanol neutro líquido, embora em condições bastante diferentes.

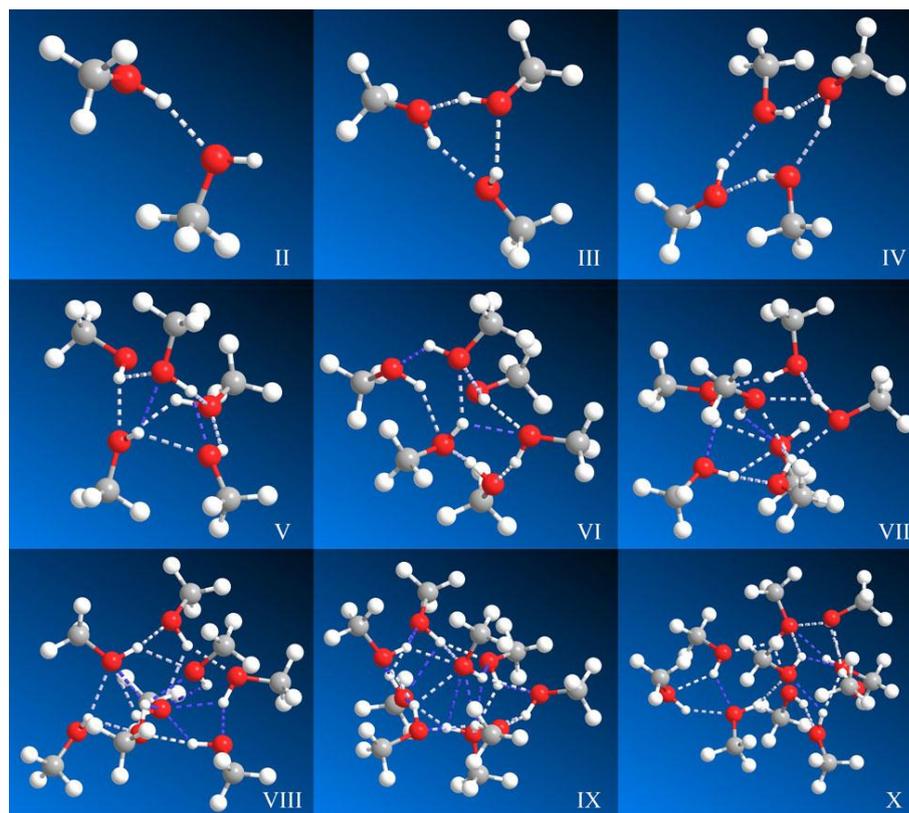


Figura 36: Resultados de simulações de MM para configurações mais estáveis das redes de ligações de hidrogênio de aglomerados neutros de moléculas de metanol. Os algarismos romanos indicam a quantidade de moléculas em cada aglomerado. As linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio intermoleculares.

Os resultados conformacionais por nós obtidos se mostraram em conformidade com investigações computacionais recentes, como por exemplo, aquele utilizando o funcional B3LYP/6-31G(d) de Boyd e Boyd [180]. Verificou-se, particularmente, que os resultados conformacionais e as energias de ligações obtidas através da MM concordam, em sua maioria, com valores apresentados no recente trabalho de Kazachenko e cols. [181], que realizou cálculos com base em diferentes potenciais e DFT para aglomerados alcoólicos contendo até 15 moléculas. As conformações espaciais dos aglomerados apresentaram excelente concordância com todos os resultados apresentados por Kasachenko e os valores de energias de ligação por nós obtidos se mostraram intermediários entre o potencial RTP e OPLS-AA. O potencial RTP (Rowley, Tracy e Pakkanen [182] – que se encaixa na categoria de

métodos de campo auto-consistente) se caracteriza por ser um modelo envolvendo um potencial de Morse (Apêndice A – seção A.8.1) modificado e interações coulombianas entre cargas pontuais [183] que, na prática, consiste na utilização da teoria de perturbação de Møller–Plesset para a obtenção de superfícies de energia potencial. Por sua vez, o campo de forças OPLS-AA (*Optimized Potentials for Liquid Simulations – All Atoms*) descreve interações intermoleculares a partir de potenciais de Lennard-Jones e interações coulombianas entre cargas pontuais [184]. Kazachenko também realizou cálculos utilizando o potencial AMOEBA09 (*Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications*) que, apesar de compartilhar alguns termos com OPLS-AA, se baseia, ainda, em interações eletrostáticas descritas por quadrupolos e interações entre dipolos induzidos [185]. Finalmente, também foram utilizados dois métodos DFT com correção de dispersão. O primeiro, funcional BLYP com método de correção D3 [186] e o segundo, funcional B3LYP com potencial de correção de dispersão DCP [187]. Como a DFT foge ao escopo deste trabalho, informações mais aprofundadas a respeito deste método podem ser encontradas nas respectivas referências supracitadas.

Vale ressaltar que, para os padrões da MM, aglomerados compostos por 15 monômeros são considerados pequenos e, dadas as diferenças de cada método (ver cap. 2), naturalmente, espera-se certa discrepância entre os resultados oriundos dos métodos MM2 e DFT. Ainda assim, é válida uma comparação com todos os resultados apresentados por Kazachenko e não somente aqueles mais “semelhantes” ao campo MM2, de modo que uma relação completa de todos os valores de energia de ligação obtidos para aglomerados de tamanho entre 5 e 15 monômeros, nos dois trabalhos, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho utilizando o método MM2 (a) e os de Kazachenko e cols. (b) para aglomerados puros de metanol contendo entre 5 e 15 monômeros.

Tamanho do aglomerado	Energia de ligação (kcal/mol)					
	MM2 ^(a)	RTP ^(b)	OPLS-AA ^(b)	AMOEBAA09 ^(b)	B3LYP-DCP ^(b)	BLYP-D3 ^(b)
5	28.734	29.969	35.877	41.843	41.682	43.220
6	36.755	36.985	44.892	52.055	51.556	53.864
7	49.882	44.247	54.066	62.682	61.414	64.116
8	58.646	52.432	63.287	74.190	72.357	75.453
9	68.804	60.727	72.887	83.727	81.778	86.469
10	73.437	69.066	82.628	94.079	91.842	97.336
11	88.637	77.075	95.255	104.68	101.6	--
12	96.562	85.090	102.220	115.85	112.2	--
13	102.240	93.341	111.820	126.70	122.8	--
14	112.348	101.350	122.090	138.27	134.1	--
15	121.852	109.580	132.090	148.38	--	--

É importante notar, na Figura 36, que para $n = 7$ a estrutura obtida parece sugerir uma estabilidade maior, já que as ligações de hidrogênio produzem uma estrutura em forma de gaiola, configuração aparentemente mais apta a absorver quantidades maiores de energia sem que as ligações se rompam. Para $n < 7$ algumas moléculas se apresentam ligadas ao aglomerado apenas por uma ou duas ligações de hidrogênio, transformando estes sítios em possíveis pontos fracos, mais sujeitos a rompimentos. Para $n > 7$ o aglomerado aparentemente mantém a estrutura estável de $n = 7$ como um núcleo, adicionando as moléculas seguintes como camadas extras. Como tais moléculas não estabelecem o mesmo número de ligações de hidrogênio que as deste suposto núcleo, também representam locais mais suscetíveis a rompimentos.

As três séries encontradas que caracterizam estruturas 18, 36 e 54 Th acima dos picos referentes a aglomerados protonados de metanóis foram identificadas como aglomerados contendo uma, duas ou três moléculas de água, respectivamente, a saber, $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_3]$. Uma varredura subsequente nos dados revelou, ainda, séries de picos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_5]$. Um espectro completo assinalando os picos citados, exceto o último, é apresentado na Figura 37.

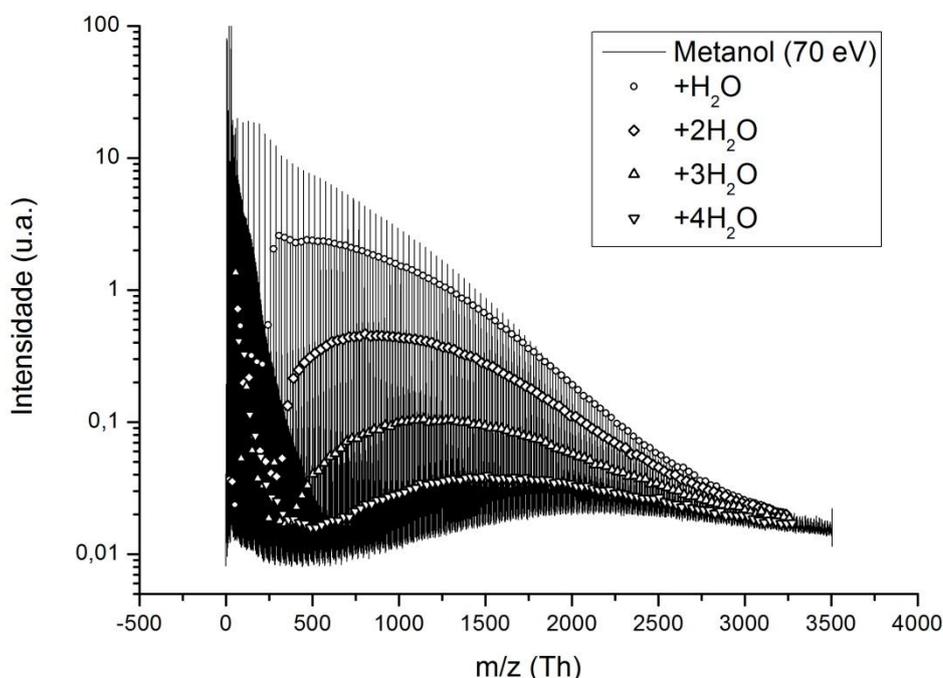


Figura 37: Séries de picos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$, com $1 \leq m \leq 4$ encontrados nos espectros de metanol. Os picos correspondentes ao canal $+5\text{H}_2\text{O}$ foram omitidos para facilitar a visualização, visto que o sinal é pouco intenso.

Diante desta identificação abrem-se duas possibilidades para a formação de tais estruturas, já que H_2O não foi uma amostra injetada no sistema: contaminação por moléculas de água ou produto de reação química.

Ao se trabalhar com alto vácuo ou ultra alto vácuo a palavra “contaminante” deve ser utilizada com certa cautela, pois, se seguirmos literalmente o sentido do

termo, podemos considerar como contaminante desde uma impressão digital deixada inadvertidamente no interior do aparelho até o gás residual nas câmaras. Rigorosamente falando, tudo que o sistema de vácuo bombeia pode ser considerado como contaminante, por perturbar o sistema e por sua presença impedir, atrapalhar ou mesmo mascarar os resultados da coleta de dados. No nosso caso específico trataremos como contaminante moléculas de água presentes na atmosfera que se aderem às superfícies internas das câmaras quando da abertura da máquina para manutenção. A origem das séries de picos anteriormente descritos poderia ser atribuída, portanto, a moléculas de água que se desprendem das paredes do aparelho, quando em operação, e conseguem ser capturadas por gotículas de He superfluido. Naturalmente, é possível observar que as moléculas de água sempre aparecem em conjunto com aglomerados protonados de metanol, o que constitui um argumento contra a idéia de contaminação, pois seria de se esperar aglomerados do tipo $[\text{He}_n^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$, que não são vistos. Adicionalmente, não se observa essa suposta captura de água para aglomerados de metanol desprotonados ou pais.

Entretanto, para um esclarecimento criterioso e uma conclusão definitiva a respeito desta questão decidiu-se conduzir novas coletas de dados com uma amostra de metanol deuterado (Metanol-d4 – CD_3OD – 100%, 99,96% Deutério – Sigma-Aldrich). A idéia por trás desta estratégia é simples: como, na nova amostra, todos os átomos de hidrogênio são substituídos por deutérios e partindo do princípio de que o álcool deuterado se comporta como o metanol “normal”, picos encontrados 18 Th acima dos sinais de metanol deuterado protonado indicam adição de uma molécula de água proveniente de fora da gotícula, já que não existem átomos de hidrogênio disponíveis neste sistema. Por sua vez, picos distantes 20 Th indicam formação de moléculas de água deuterada (D_2O) que só podem ser produzidas através de uma

reação química acontecendo no próprio aglomerado – o único lugar com deutério disponível.

Como apresentado na Figura 38, nota-se que existem picos localizados 20 Th acima dos sinais protonados, confirmando as suspeitas de uma reação química após a ionização. Olhando atentamente a figura é possível notar que a amostra não estava completamente pura, visto que existe sinal localizado a 1 Th abaixo do álcool deuterado protonado e da água deuterada. Esta contaminação pode ser atribuída ao fato de ter sido utilizada a mesma linha injetora para ambas amostras e, portanto, resquícios de CH₃OH podem ter permanecido no interior da tubulação, se misturando ao CD₃OD no decorrer do processo de coleta de dados. Contaminações externas são pouco prováveis ao se levar em conta a intensidade dos sinais. Assim, é mais seguro considerar esta amostra como uma mistura de metanóis comum e deuterado. Outra possibilidade seria a substituição de um ou dois átomos de hidrogênio nas posições dos átomos de deutério, ou seja, devido a uma pequena contaminação por metanol incompletamente deuterado na amostra comercial utilizada. De qualquer forma isto não altera o fato de que é possível ver água deuterada no espectro e, mesmo que alguma contaminação se faça presente, existe a prova de que também uma reação química acontece.

Na busca de argumentos adicionais favoráveis à reação e contra a captura de contaminantes pelas gotículas de He superfluido, foram conduzidas, ainda, coletas de dados para uma amostra de metanol contendo ¹³C (Metanol ¹³C – ¹³CH₃OH – 99% de ¹³C – Sigma-Aldrich). Foram observadas, a menos do deslocamento em 1 Th referente ao ¹³C, as mesmas estruturas do espectro de metanol comum, sugerindo, mais uma vez, que a desidratação intermolecular é o processo que ocorre no sistema. Parte do espectro para o metanol ¹³C é mostrado na Figura 39.

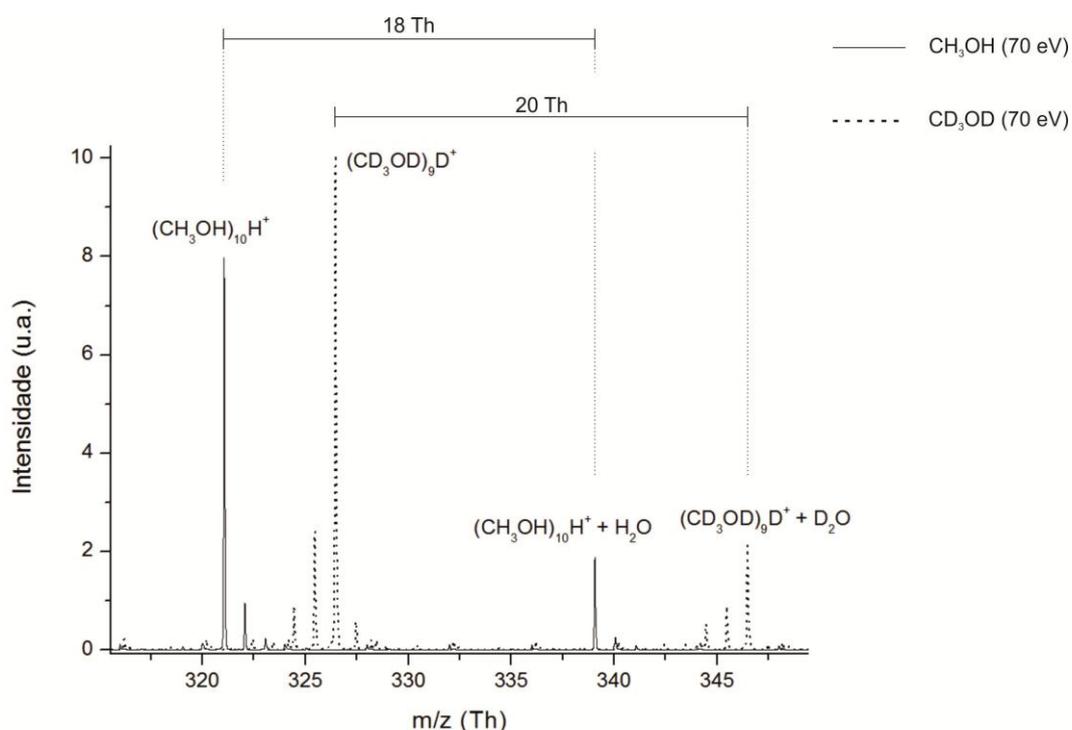


Figura 38: Evidência da produção de água deuterada (D₂O) por intermédio de reação química ocorrendo no interior dos aglomerados ionizados. No espectro de metanol “comum” (CH₃OH – linha cheia) é possível observar picos 18 Th acima do sinal de álcool protonado. Para o metanol deuterado (CD₃OD – linha tracejada) o pico análogo aparece 20 Th acima. Desta forma é possível concluir que a adição de água não é proveniente de nenhum fator externo, mas sim de processos ocorrendo no próprio aglomerado.

Propor uma reação química que pudesse explicar os aglomerados vistos no espectro constituiu o próximo desafio do trabalho, visto que as condições extremas de temperatura não nos permitem, de início, conceber nenhum efeito que não fragmentações – ou supressão de canais de fragmentações – para as amostras e, no entanto, os espectros nos dizem que algo mais acontece no sistema.

Reações químicas a baixíssimas temperaturas são um tópico de estudos pouco usual, visto que reações nas CNTP ou até mesmo a temperaturas mais elevadas proporcionam aplicações, por exemplo, em processos químicos, biológicos e metalúrgicos. Assim, como ponto de partida para as investigações, considerou-se verificar as reações alcoólicas já conhecidas, com o intuito de obter material comparativo mesmo que nenhum exemplo pudesse explicar o observado.

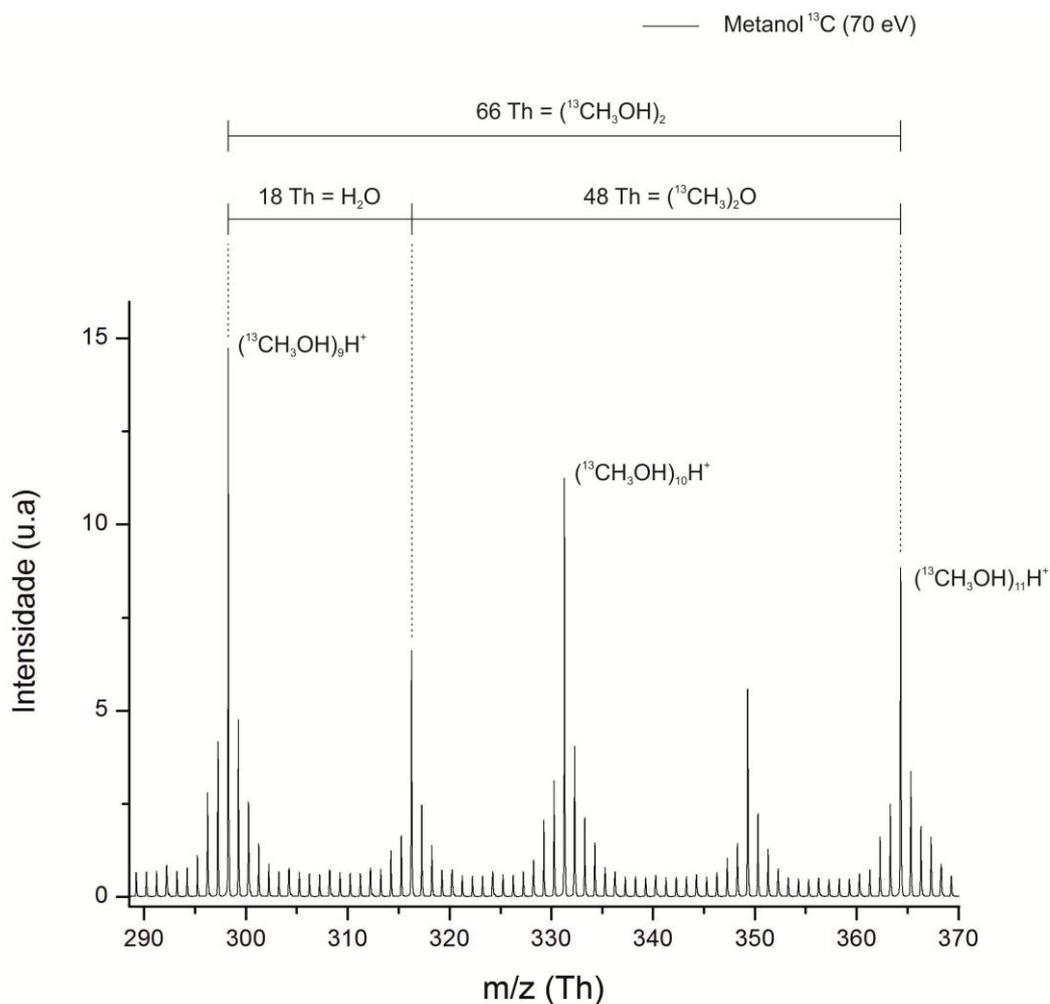


Figura 39: Parte do espectro obtido para o metanol ^{13}C . Observam-se as mesmas estruturas que no espectro do metanol comum. Mesmo com o deslocamento propiciado pela adição de uma unidade de massa, uma reação de desidratação intermolecular para o álcool continua sendo válida para explicar as estruturas do espectro.

As reações mais simples que se tem conhecimento às quais o metanol está sujeito são desprotonação, substituição nucleofílica, desidratação, esterificação e oxidação, dentre as quais foi verificada particularmente interessante a reação de desidratação intermolecular (catalisada por ácido), apresentada na Figura 40.

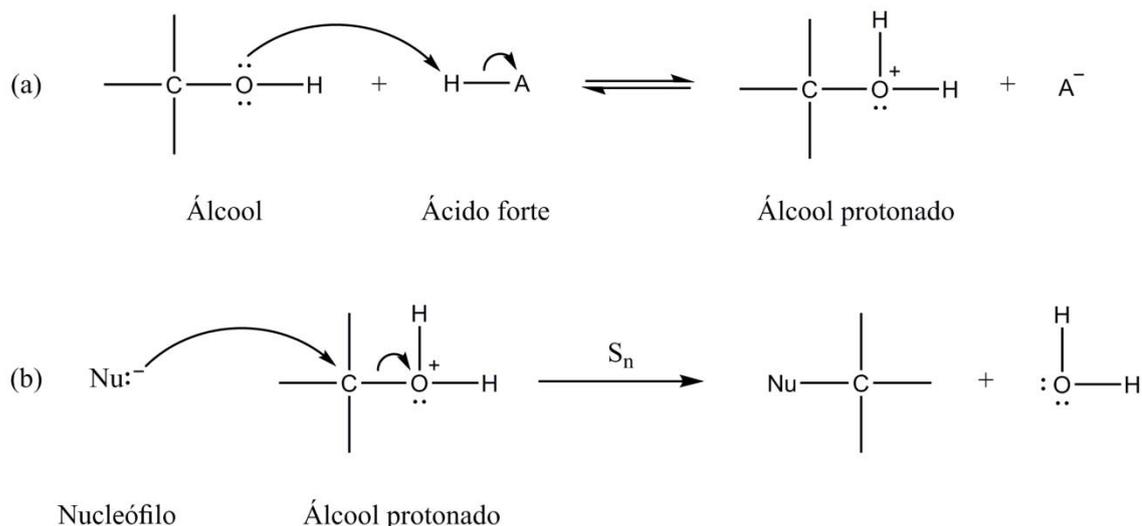


Figura 40: Reação de desidratação intermolecular catalisada por ácido para o metanol. Em (a), protonação do álcool, seguida da formação de um grupo retirante (H_2O). Em (b), substituição nucleofílica e liberação de uma molécula de água. Fonte: adaptado de [188].

Os pares de elétrons do átomo de oxigênio são responsáveis pelos caracteres básico e nucleófilo na molécula alcoólica. Assim, na presença de ácidos fortes os alcoóis tendem a atuar como bases e a aceitar prótons como evidenciado no ítem (a) da Figura 40. A protonação do álcool forma um grupo retirante (H_2O) e também deixa o átomo de carbono mais positivo, visto que $\text{—}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ tende a atrair mais os elétrons da ligação C–O para si que —OH , deixando a espécie mais vulnerável a ataques eletrofílicos. Finalmente, reações de substituição se tornam possíveis assim que ocorre a protonação do álcool, como representado no ítem (b) da Figura 40. O que primeiramente chama atenção é a água como produto, o que torna esta reação uma boa candidata para explicar o processo observado no experimento. Tão interessante quanto isto é o fato de que alcoóis podem agir como nucleófilos, ou seja, é possível que reajam com alcoóis protonados, na ausência de um composto nucleófilo “melhor”. Assim, de forma análoga à reação descrita anteriormente, é possível ter a reação descrita na Figura 41, a seguir.

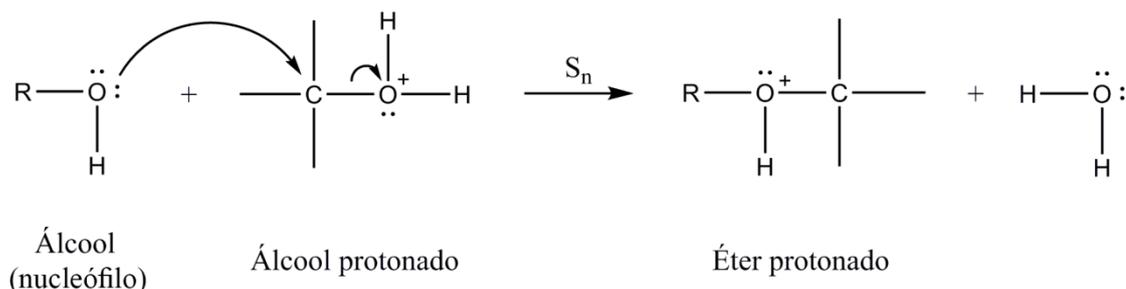


Figura 41: Reação de substituição nucleofílica entre alcoóis, sendo um deles protonado. O produto da reação consiste em uma molécula de éter protonado e uma de água. Fonte: adaptado de [188].

Este tipo de reação não é usualmente utilizado para processos industriais de síntese de éter. No entanto, vários trabalhos experimentais fazendo uso de catalisadores diversos apontam dependência com a temperatura e empregam valores elevados (entre ~410 a 650 K) na condução da reação [189-191], bastante diferentes daqueles encontrados no MI e nas condições de operação de nosso aparelho, visto que as gotículas de He atingem temperatura de ~0,4 K e são subseqüentemente ionizadas por elétrons a 70 eV. Todavia, decidimos proseguir as investigações deste canal apesar da forte evidência contrária, visto que, como mencionado na introdução desta tese, é possível que processos químicos ocorram em condições tidas como adversas e, a menos da questão das temperaturas, esta reação continua sendo uma boa candidata.

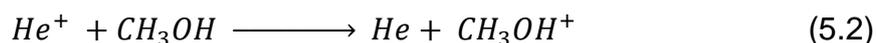
Partindo, então, do pressuposto de que esta é a reação que acontece no interior dos aglomerados de metanol, é importante frisar que as gotículas, constituindo sistemas individuais e isolados após o processo de captura, não permitem a entrada de reagentes externos, ou seja, todo o necessário para que a reação ocorra deve ter sido, necessariamente, reunido quando da passagem da gotícula de He pelas câmaras de captura, e somente neste estágio. Assim, faz-se necessário apontar quem faz o papel do ácido forte da Figura 40, já que está claro que o nucleófilo disponível é, obrigatoriamente, outra molécula de metanol, pela indisponibilidade de outra

espécie. Obviamente, como estamos estudando aglomerados puros, o metanol também deve ser o provedor do próton, mesmo que este papel seja do catalisador nas reações conhecidas. Assim, uma possível rota para a disponibilização de um próton no aglomerado, levando em conta os processos de transferência ressonante de carga que ocorrem no He líquido é:

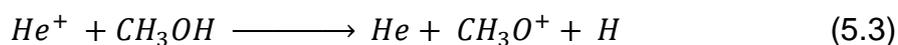


ou seja, o processo de transferência de carga de um átomo de He para uma molécula de metanol pode provocar o rompimento de uma ligação covalente C–H ou O–H, onde a parte neutra CH₃O deixa o aglomerado devido ao excesso de energia liberada no processo e ao fato de que é mais provável que o He⁺ interaja com um álcool da superfície do aglomerado de metanóis – local mais propício à ejeção do CH₃O. Uma descrição visual é apresentada na Figura 42. Vale ressaltar que o processo (5.1) também é capaz de explicar a origem dos picos protonados no espectro, tal qual o apresentado na Figura 30.

De forma análoga, os outros processos, menos prováveis, que correspondem aos picos pai e desprotonado são, respectivamente:



e



onde, em (5.2), nenhuma ligação covalente é quebrada, ocorrendo ionização de toda a molécula e, em (5.3) um átomo de hidrogênio neutro é perdido, deixando o fragmento ionizado CH_3O^+ no aglomerado.

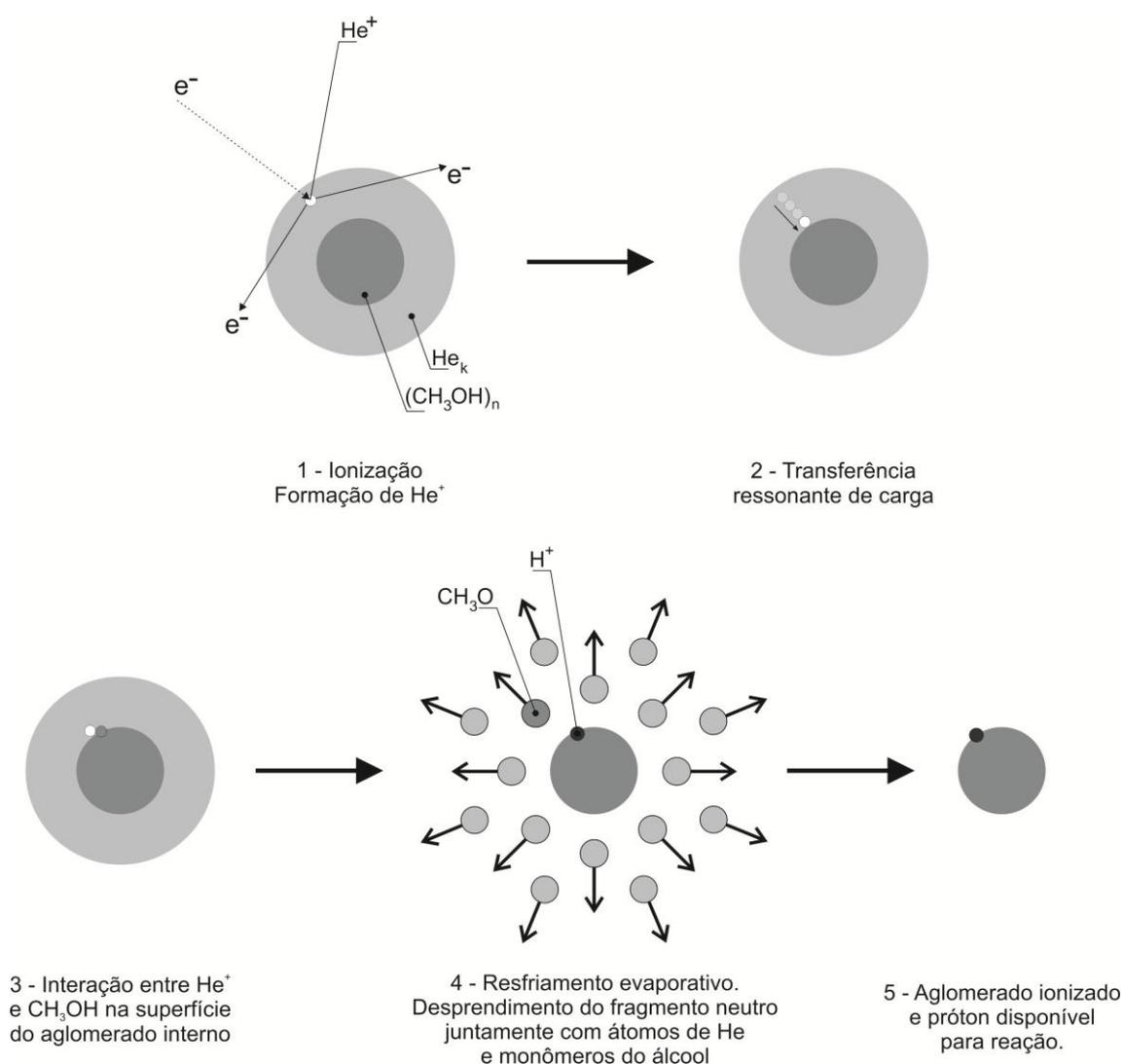


Figura 42: Processo de transferência ressonante de cargas em uma gotícula de He superfluido dopada com n moléculas de metanol resultando em aglomerado protonado do álcool. Fonte: elaborada pelo autor.

Como afirmado anteriormente, um aglomerado constitui um sistema que pode ser denominado como isolado, no sentido de que os reagentes já estão presentes em seu interior imediatamente antes do processo de ionização. No entanto, esta afirmação não impede a perda ou ejeção de espécies, como ocorre com o CH_3O

na Figura 42. Assim, é possível extrair evidências tanto a partir da análise individual de cada pico, quanto do estudo da distância entre picos, que pode indicar moléculas que estavam, em tese, presentes, mas por algum motivo se perderam entre a ionização e a detecção. De acordo com este raciocínio, um aglomerado do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]$ nada mais é do que $[(\text{CH}_3\text{OH})_{n+q}\text{H}^+ - \text{X}]$, onde X caracteriza a perda de uma certa quantidade de massa.

Dessa forma, a soma das massas de água e de X deve ser igual à massa de q moléculas de metanol envolvidas no processo de síntese, ou

$$m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{X}} = m_{(\text{CH}_3\text{OH})_q} \quad (5.4)$$

Para $q = 2$, $m_{\text{X}} \cong 46$ – a massa de uma molécula de éter dimetílico que, de acordo com a Figura 41 é um dos produtos da reação desidratação alcoólica intermolecular. Assim, para a formação de um par éter-água fazem-se necessárias duas moléculas de metanol. Portanto, os picos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$ (Figura 37) são melhor descritos da forma $[(\text{CH}_3\text{OH})_{n+2q}\text{H}^+ - (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_q]$, como pode ser visto na Figura 43.

Assim, é possível constatar que aglomerados contendo uma molécula de água não possuem relação com o pico protonado imediatamente anterior, mas advém de gotículas aproximadamente 96 Th – ou três moléculas de metanol – acima deste que, de início, perdem um fragmento neutro CH_3O devido aos processos de ionização (Figura 42), disponibilizando um próton que dá início à reação de desidratação intermolecular que, por sua vez, consome duas moléculas de metanol e produz uma molécula de água e uma de éter dimetílico que, por alguma razão, deixa o aglomerado.

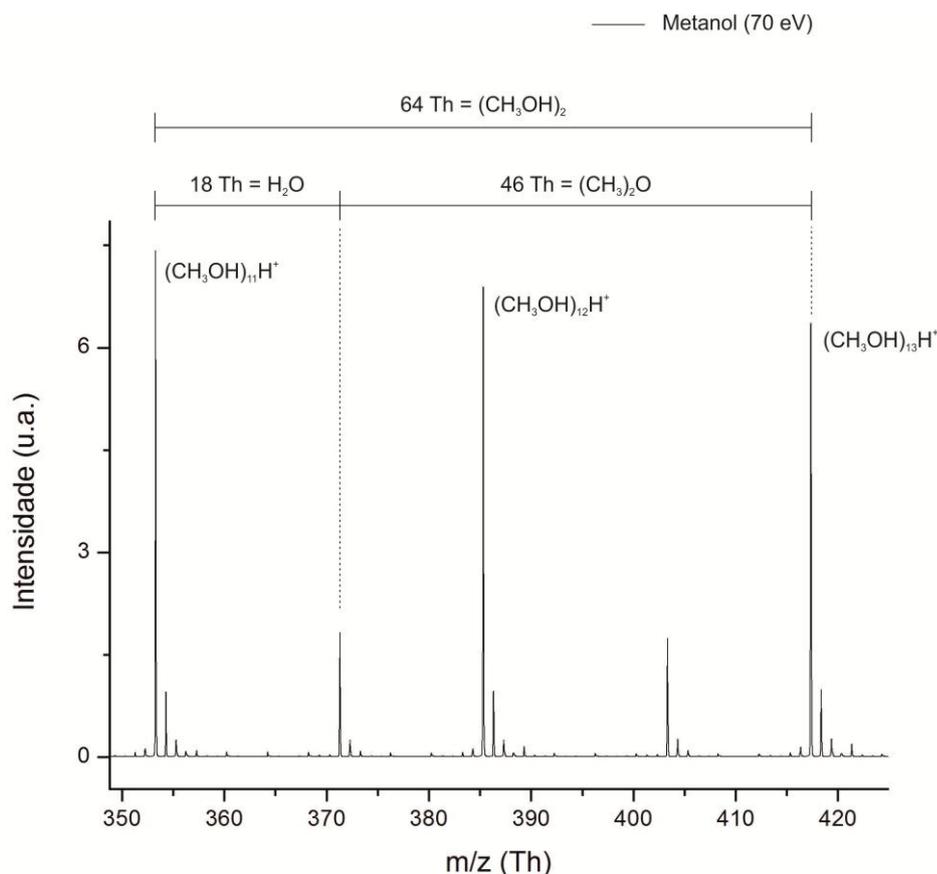
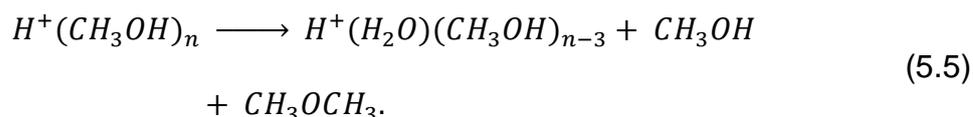


Figura 43: Evidências de reação de desidratação intermolecular no espectro de metanol puro. Os picos contendo uma molécula de água surgem a partir da perda, por um aglomerado maior, de uma molécula de éter dimetílico.

De acordo com a literatura, as mudanças estruturais que ocorrem entre aglomerados neutros de metanol e seus correspondentes cátions, onde a energia liberada resulta na quebra de uma molécula, com ejeção de um fragmento neutro, são similares às que acontecem em aglomerados de moléculas de água [192-195]. Através de espectrometria de massa para aglomerados de metanol foram detectadas reações químicas em seu interior que apresentaram dependência direta com o tamanho da gotícula. Para o dímero protonado, por exemplo, $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$, produzido por ionização por multi-fótons de aglomerados neutros de metanol, Morgan e Castleman [72] observaram que o íon sofre uma reação retardada resultando na produção de éter dimetílico e ejeção de uma molécula neutra de H_2O . Nenhuma

reação similar foi encontrada por eles para aglomerados ionizados de tamanho maior. No entanto, em um estudo subsequente, ainda com ionização por multi-fótons, Morgan e cols. [73] observaram a eliminação do DME (juntamente com metanol) e retenção de água para $n \geq 7$, ou seja:



Para $7 \leq n < 10$ a eliminação ocorreu ao longo de vários micro segundos, ao passo que para $n \geq 10$, eliminação imediata ($< 1 \mu s$) foi observada. Dado que o DME tem afinidade protônica maior que a do metanol e da água, a explicação oferecida para a observação da reação (5.5) foi a de que ocorre a formação de H_3O^+ por migração de um próton para uma molécula de H_2O e a energia extra que isso implica é mais que compensada pela grande estabilização promovida pela solvatação do hidrônio por metanol se comparada ao DME protonado [73]. Suporte independente para esta sugestão foi dado por Hiraoka e cols. [196], que também utilizaram espectrometria de massa para obter dados termodinâmicos específicos que mostram que a afinidade protônica do DME decresce rapidamente com a adição de água.

Vários autores apontam, também, estreita semelhança entre os produtos iônicos obtidos a partir da ionização de aglomerados puros de metanol e aqueles observados a partir de misturas metanol-água [67, 79, 197]. Esta similaridade sugere que seja a estabilidade dos produtos, ao invés das especificidades da dinâmica da reação, que determina seu resultado. Uma discussão detalhada a respeito das descobertas anteriores tanto para metanol quanto para aglomerados formados por outros alcoóis é fornecida por Garvey e cols. [67].

De acordo com o mecanismo conhecido de reações de desidratação intermolecular (Figura 41) um dos produtos consiste em um éter protonado. No entanto, o fato de que existem picos múltiplos de 18 Th acima de cada aglomerado alcoólico protonado, ou seja, picos contendo até cinco moléculas de água, nos leva a crer que uma molécula neutra de éter deve deixar a gotícula, deixando o H^+ , que faz o papel de catalisador, no interior, a fim de iniciar, por até cinco vezes, uma nova reação. Assim, para o caso específico do metanol, utilizando a interpretação de Morgan e cols. [73] e Hiraoka e cols. [196], o mecanismo de reação proposto é apresentado na Figura 44, a seguir, destacando que ao invés de H_3O^+ escrevemos $H_2O + H^+$ para destacar o fato de que o próton pode agir como catalisador, deixando a molécula de água para dar início a um novo ciclo de reação.

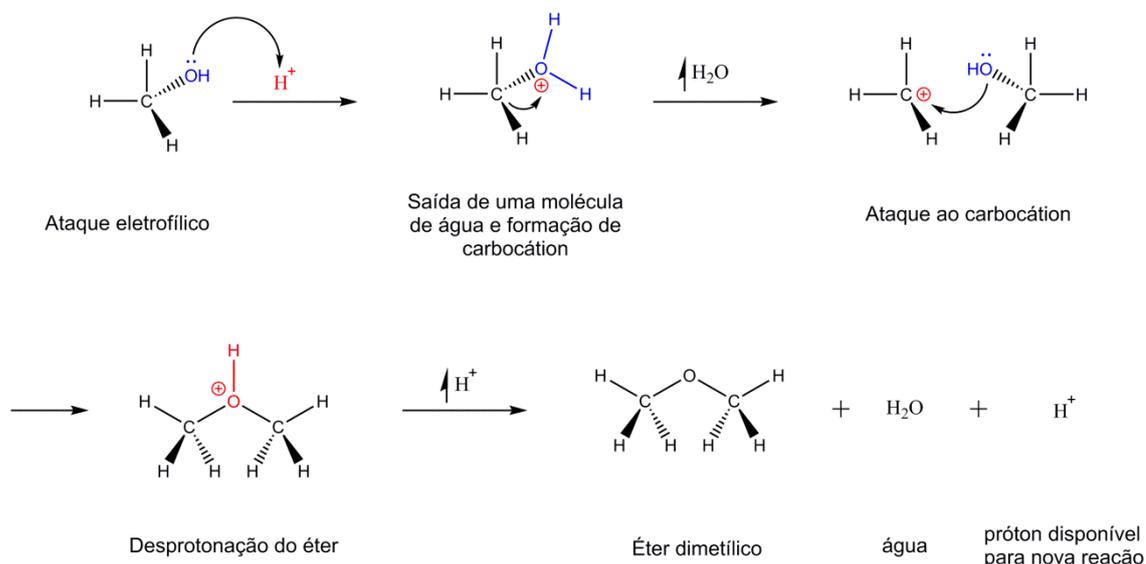


Figura 44: Mecanismo de reação de desidratação intermolecular proposto para o metanol. De acordo com Morgan e cols. [73] e Hiraoka e cols. [196] o próton deve migrar do éter para a água, formando H_3O^+ . Preferimos explicitar o complexo como $H_2O + H^+$ para salientar a possibilidade de o próton iniciar uma nova reação de desidratação intermolecular.

Nota-se que para aglomerados contendo poucas moléculas de metanol a intensidade do sinal do pico hidratado corresponde a apenas uma fração do pico protonado imediatamente anterior. Entretanto, com o aumento do tamanho a abundância relativa do pico contendo água aumenta até se aproximar daquela correspondente ao aglomerado protonado, como pode ser visto pela Figura 45. A abundância de $[(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$ se torna comparável à de $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+]$ para $n = 10$. Já para $[(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+]$ é possível ver que a região de equivalência de encontra em torno de 30 moléculas de metanol. Por sua vez, aglomerados com três ou mais moléculas de água demandam ao menos 60 moléculas de metanol para equivalência antes que a razão $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+] / [(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}^+]$ se aproxime da unidade.

É interessante perceber que a perda do éter é bastante expressiva nos espectros, produzindo os picos contendo água. Por outro lado, ao se investigar a possível perda de moléculas de H_2O pelo aglomerado, nota-se que o canal é inexistente, como visto na Figura 46. Dessa forma, é possível assumir que a água, ao contrário do éter, é sempre mantida no aglomerado.

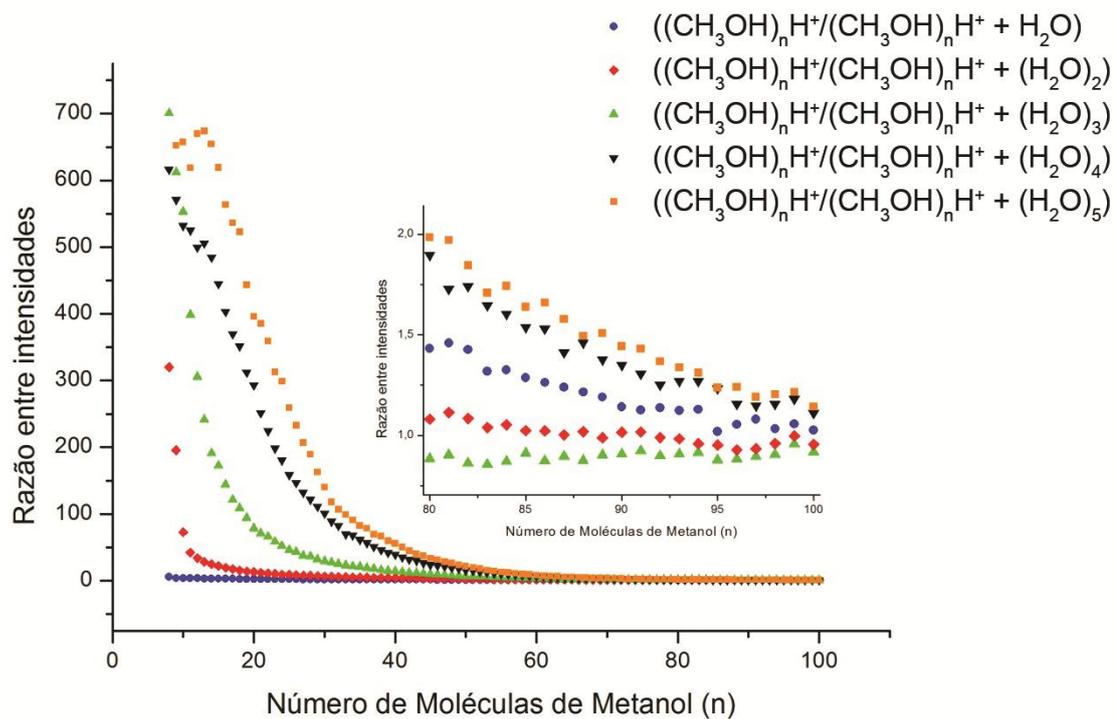


Figura 45: Razão entre intensidades dos picos $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+]$ e $[(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_m]$. Os valores de n estão dispostos no eixo das abscissas e $1 \leq m \leq 5$.

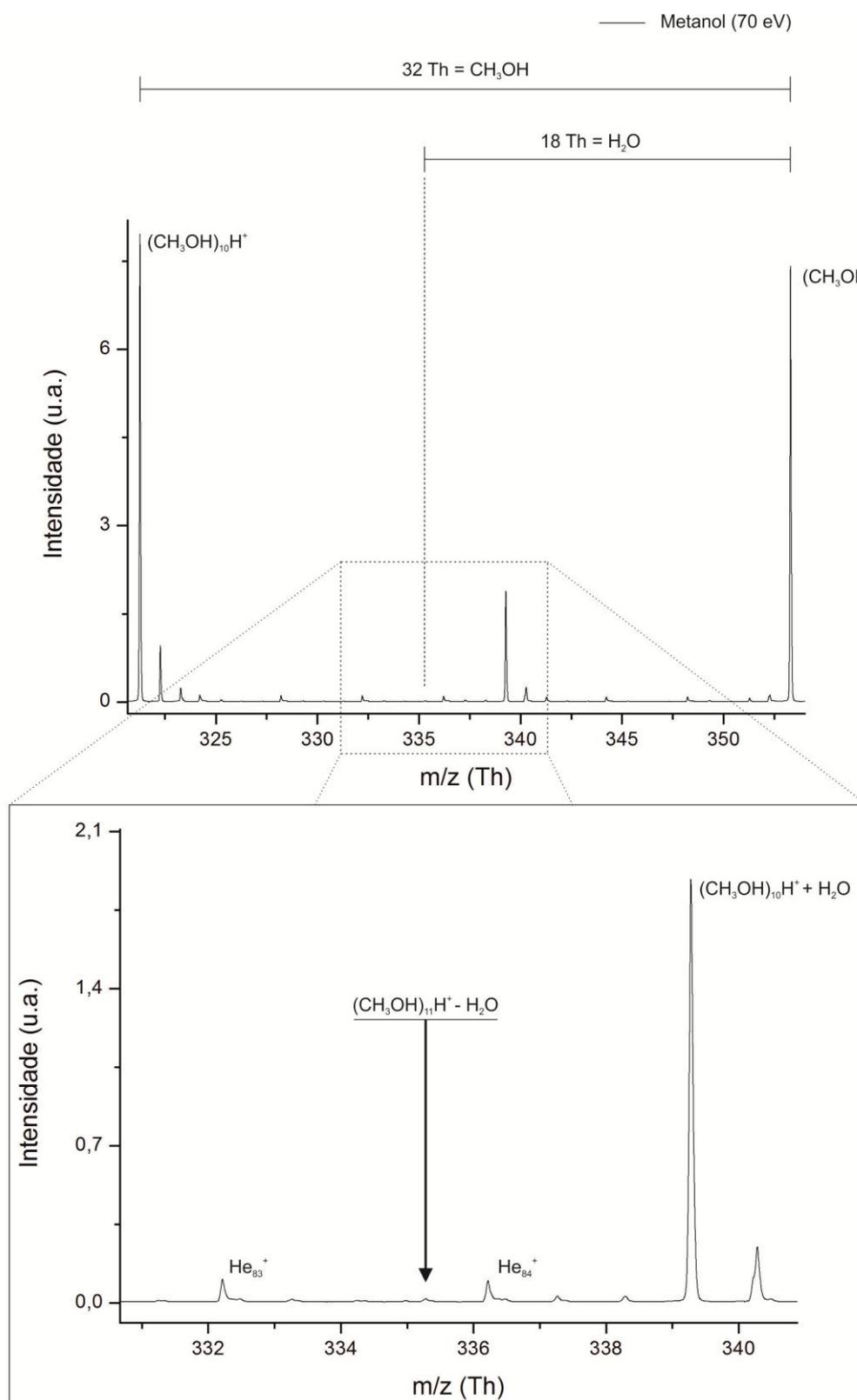


Figura 46: Evidência de que o canal referente à perda de uma molécula de água pelo aglomerado é inexistente. É possível, portanto, assumir que a água é sempre mantida no aglomerado após a reação de desidratação intermolecular do álcool. [(CH₃OH)₁₁H⁺ - H₂O] indica o pico referente a um aglomerado alcoólico contendo 11 monômeros do qual foi suprimida uma molécula de água após sofrer uma reação de desidratação intermolecular.

Assim, fez-se necessário investigar as razões do aparecimento dos picos de água, ou seja, os motivos pelos quais ocorre a ejeção das moléculas de éter. Este se caracterizou por um dos principais desafios deste trabalho, visto que não é de nosso conhecimento que alguma explicação para a perda de éter tenha sido fornecida até o momento. A literatura relata a observação da perda desta molécula, mas sem propor interpretações específicas para este fenômeno. O que se sabe é que há, preferencialmente, solvatação da espécie carregada pelas moléculas alcoólicas ao invés da molécula de éter [73], não obstante a afinidade protônica deste ser maior que a daquelas. Ademais, como mencionado anteriormente, estudos pregressos verificaram que os processos que ocorrem em uma gotícula alcoólica são diretamente dependentes do tamanho da mesma. Portanto, como os aglomerados obtidos neste trabalho são até dez vezes maiores que aqueles produzidos anteriormente, outros efeitos que porventura possam contribuir para a ejeção podem se tornar mais pronunciados.

É razoável supor que pelo menos a primeira reação – que produz o primeiro éter – ocorre em região próxima à superfície do aglomerado alcoólico, visto que as evidências indicam que a ionização e subsequente quebra de uma molécula de metanol se dá em sua superfície. Assim, não haveria, aparentemente, motivos para o favorecimento da perda de éter sobre a de água. No entanto, como apresentado na Figura 46, não é observada perda de moléculas de H₂O, independente do tamanho do aglomerado. Adicionalmente, como a molécula perdida é um éter ao invés de éter protonado, o H⁺ deve se realocar em algum outro lugar antes da saída do (CH₃)₂O. A água, então, deve desempenhar papel específico neste processo de transferência de carga e a explicação mais plausível é que o próton é transferido para a água para a criação de um íon hidrônio [73]. Assim, foram conduzidas minimizações MM2 para

aglomerados de diferentes tamanhos com o intuito de verificar esta hipótese. Alguns resultados obtidos são apresentados na Figura 47, onde é possível notar que o H_3O^+ apresenta forte tendência a ser solvatado pelas moléculas alcoólicas enquanto o éter se localiza preferencialmente na superfície do aglomerado.

Contudo, apresentar evidências de que o aglomerado ionizado se apresenta em forma de camadas de solvatação após a reação não é suficiente para explicar a perda das moléculas de DME, visto que nada impede que gotículas permaneçam estáveis quando seus monômeros solvatam-se, qualquer que seja a configuração final de solvatação. Assim, surgiu a idéia de que a dinâmica do aglomerado poderia desempenhar papel fundamental no processo de ejeção. Apesar de o campo de forças MM2 não ser capaz de simular reações químicas, decidiu-se estudar o comportamento no tempo da gotícula formada pelos produtos da reação, ou seja, aglomerados formados por metanóis, H_3O^+ e DME. Simulações de DM foram, então, conduzidas, para valores de temperatura entre 8 K e 50 K. Como esperado, foi observada liberação da molécula de DME devido à agitação térmica de todo o sistema proveniente da injeção de energia a partir do processo de ionização, que pode causar o rompimento da ligação de hidrogênio que mantém esta molécula ligada à gotícula. Pode-se, portanto, assumir que o processo de liberação do éter pode ocorrer mais de uma vez, dando origem aos picos contendo mais de uma molécula de água. Naturalmente, o rompimento da LH não é observado em todas as simulações, o que sugere que ao menos uma fração dos picos protonados mencionados anteriormente seja composta por aglomerados nos quais acontece a reação, embora não ocorra liberação de DME.

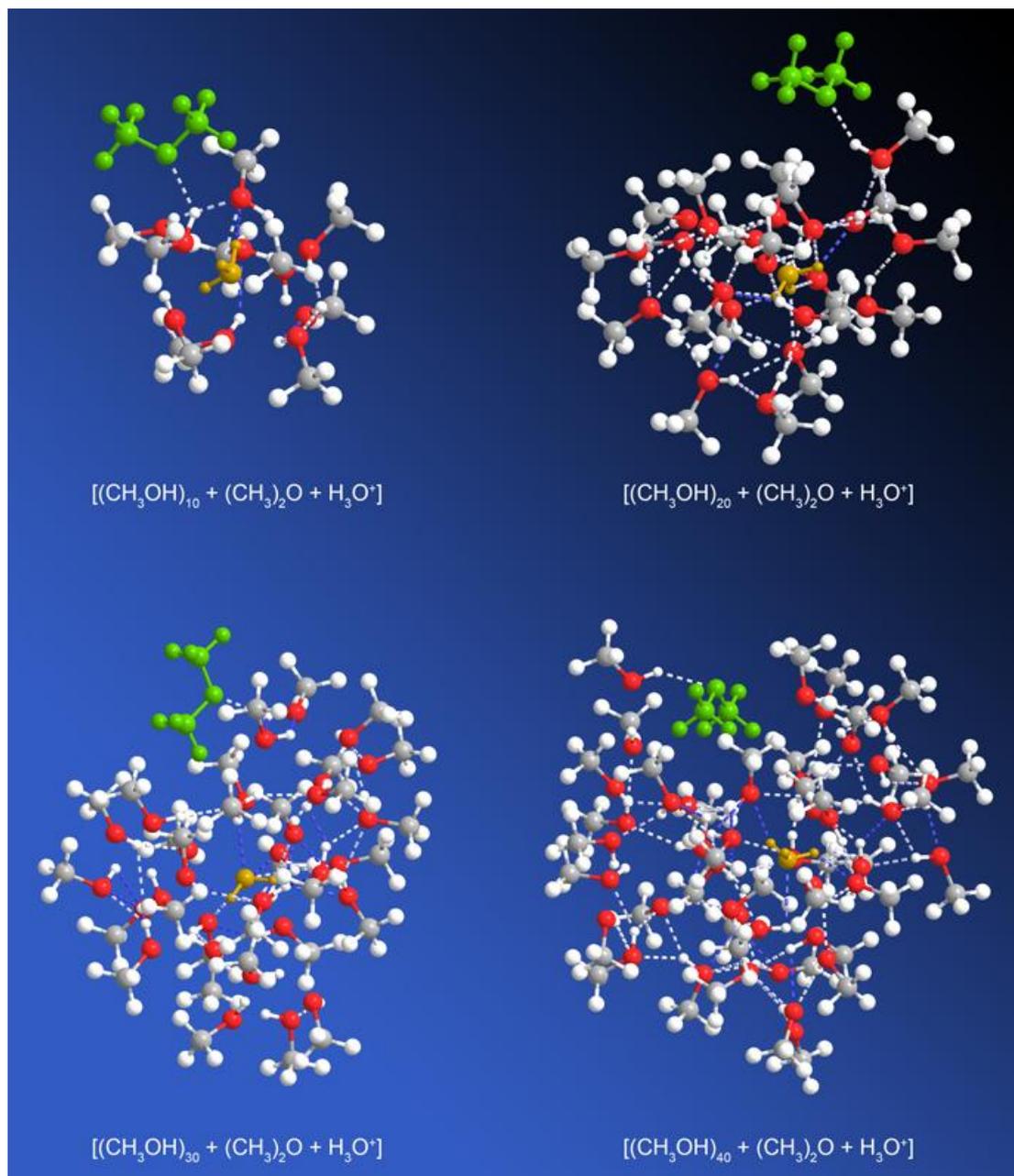


Figura 47: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de éter dimetílico (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de metanol. Nota-se, em todos os casos, que o hidrônio ocupa posição central, solvatado por alcoóis. O éter, por sua vez, tende a ocupar uma posição superficial.

Garvey e cols. [67] sugeriram estruturas para aglomerados pequenos de $(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}^+$ que contam como as espécies mais abundantes em seus trabalhos de espectrometria de massa de aglomerados mistos de metanol e água [67, 198]. A suposição por trás destes trabalhos é a de que o próton se move para a

molécula de água e é solvatado pelos alcoóis assim que um tamanho crítico é atingido. A evidência para esta afirmação vem não somente da espectrometria de massa, mas também de espectroscopia de infravermelho de pequenos aglomerados mistos [83]. Guiados por um trabalho anterior onde foram estudados aglomerados neutros e iônicos envolvendo misturas metanol-água, no qual estruturas derivadas de anéis de cinco membros formados por ligações de hidrogênio são tidos como espécies particularmente estáveis, Garvey e cols. propuseram uma rede de anéis moleculares unidos, também formados por cinco moléculas cada, para justificar as espécies mais proeminentes em seus trabalhos. Assim, o menor aglomerado capaz de formar uma rede com estas características e com o H_3O^+ realizando todas as ligações de hidrogênio possíveis é $[(\text{CH}_3\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$ formado por dois anéis de cinco membros com o H_3O^+ ocupando uma posição central [67]. Entretanto, este aglomerado apresenta uma LH pendente para uma molécula de metanol e, portanto, para maximizar estas ligações para todo o aglomerado e não somente para o H_3O^+ , $[(\text{CH}_3\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$ é necessário. Assim, um vez que a possibilidade de formação de LH entre o DME e alguma outra molécula é removida, como é o caso para as estruturas fechadas propostas, vê-se mais facilmente a possível perda da molécula de éter pelo aglomerado.

Naturalmente, foram conduzidas minimizações MM2 de aglomerados $[(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_3\text{O})^+]$, para $n = 7$ e 9 , para fins de comparação. As estruturas encontradas são apresentadas na Figura 48 e mostram boa concordância com as conclusões de Garvey e cols., a menos de uma complexidade maior na rede de LH devido ao fato de que esta não é plana e, por dobrar-se sobre si mesma, gera novas LH's.

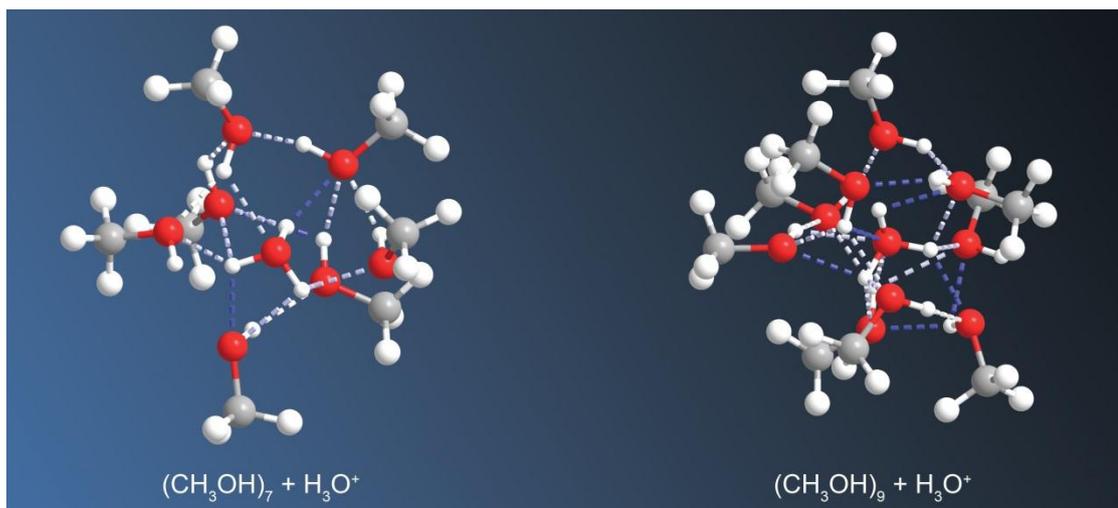


Figura 48: Minimizações MM2 para complexos do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n + \text{H}_3\text{O}^+]$, para $n = 7$ e 9 . É possível ver o H_3O^+ ao centro, como parte de um conjunto de anéis formados por ligações de hidrogênio.

Os argumentos anteriores são capazes de explicar, de maneira geral, tanto as observações relatadas por Garvey e cols. quanto as presentes neste trabalho, por serem consistentes com as intensidades observadas para $[(\text{CH}_3\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$ e com o máximo encontrado para $[(\text{CH}_3\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$. No entanto, as origens do segundo máximo, para $[(\text{CH}_3\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+]$ (ver Figura 35), são incertas. Estruturas em forma de anel baseadas em ligações de hidrogênio com H_3O^+ ocupando posição central são possíveis para esta estequiometria, ou seja, dois anéis compostos por sete membros e um anel com seis membros, mas apenas com os dados disponíveis esta sugestão é apenas especulativa e a explicação correta para este máximo modesto pode ser outra. A conformação espacial encontrada através da minimização MM2 para este aglomerado é apresentada na Figura 49 e sugere uma estrutura bastante estável, visto que não são observadas, de imediato, ligações de hidrogênio pendentes. Entretanto, a estrutura tridimensional é tão complexa que a identificação de anéis não é instantânea.

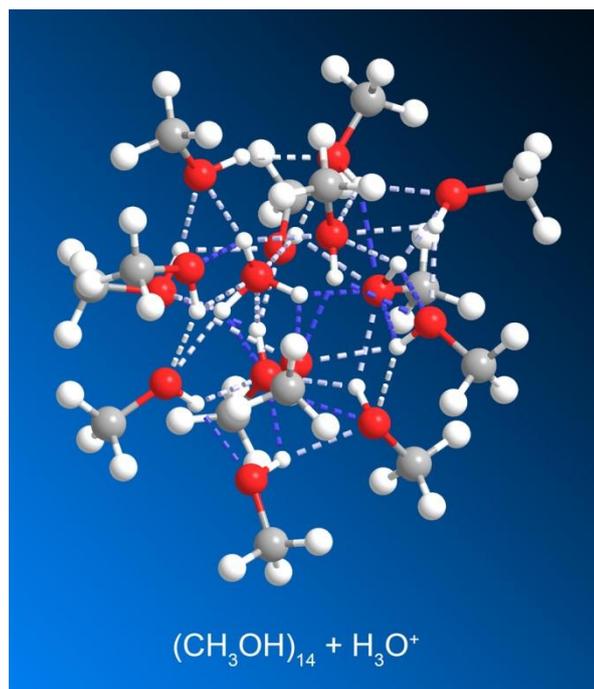


Figura 49: Minimização MM2 para o aglomerado $[(\text{CH}_3\text{OH})_{14}(\text{H}_3\text{O}^+)]$. É possível identificar o íon hidrônio em posição central, solvatado pelas moléculas de metanol que formam uma rede de ligações de hidrogênio.

Para o caso de duas moléculas de água o menor aglomerado que maximiza o número de LH possui quatro anéis formados por cinco membros e corresponde a $[(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+]$. Novamente, este argumento é consistente com o rápido aumento na intensidade do sinal observado no presente trabalho e também por Garvey e cols. [67].

Não há registros anteriores na literatura de observações correspondentes a $[(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+]$. No entanto, seguindo o raciocínio de Garvey e cols., o primeiro *cluster* que satisfaz os requisitos necessários para a formação de uma estrutura estável de ligações de hidrogênio para este caso corresponde ao $[(\text{CH}_3\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+]$, que novamente vai ao encontro das observações reportadas neste trabalho, onde a intensidade do sinal aumenta consideravelmente a partir de $n = 12$.

Infelizmente, não é possível estender este argumento aos produtos contendo mais moléculas de água, visto que o sinal no espectro se torna tão pouco intenso que não é mais possível identificar aumento rápido na intensidade. De qualquer forma, a idéia da identificação de estruturas estáveis não deve se sustentar para aglomerados de tamanho grande, devido ao aumento na complexidade do perfil de energia potencial e pela degenerescência dos múltiplos mínimos desta energia.

Além disso, como evidenciado pelas simulações computacionais, *clusters* suficientemente grandes tendem a se dobrar sobre si mesmos, formando estruturas quase esféricas. Não obstante, nossas observações para $(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}^+$, onde $m = 1 - 3$, dão suporte à idéia de que um aglomerado de metanóis pode se submeter a uma reação química e subsequente transferência protônica para gerar íon $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ em seu núcleo, que são, então, solvatados pelas moléculas alcoólicas através de uma rede de ligações de hidrogênio que parece mostrar uma estabilidade estrutural adicional quando composta de alguns anéis completos formados por cinco membros.

5.1.2 Aglomerados puros neutros de etanol

5.1.2.1 Dados experimentais

Um dos espectros típicos obtidos para o etanol puro após a ionização é apresentado na Figura 50.

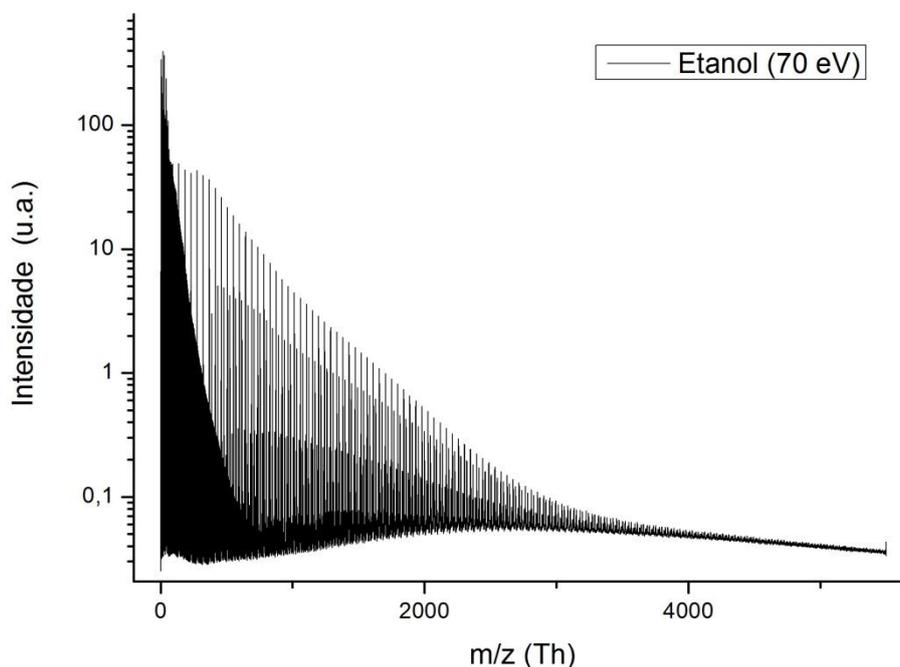


Figura 50: Espectro completo de amostra de etanol puro obtido pelo equipamento descrito no capítulo 4.

De maneira geral os espectros obtidos para aglomerados puros de etanol mostram essencialmente as mesmas estruturas que os para o metanol, como evidenciado na Figura 51, com o canal protonado sendo o mais intenso e apresentando, também, canais pai e desprotonado. É possível ver, ainda, o padrão isotópico e a série de aglomerados puros de He.

No entanto, diferentemente do metanol, onde verificou-se picos correspondentes a até cinco moléculas de água, os espectros de etanol indicaram, no máximo, três iterações da reação de desidratação, como pode ser verificado na Figura 52, que apresenta os aglomerados contendo até três moléculas de água para vinte e cinco monômeros alcoólicos, e na Figura 53, que destaca as séries de picos hidratados em toda a extensão do espectro. Outra diferença com relação ao metanol é a ausência do segundo máximo observado para $[(\text{CH}_3\text{OH})_n + \text{H}_2\text{O}]$ (Figura 35),

sendo possível identificar somente o primeiro, também para nove monômeros alcoólicos (Figura 54). No entanto, para a série contendo duas moléculas de água, $[(C_2H_5OH)_nH^+ + (H_2O)_2]$, observa-se dois máximos: o primeiro para $n = 12$ e o segundo $n = 17$, como mostra a Figura 55.

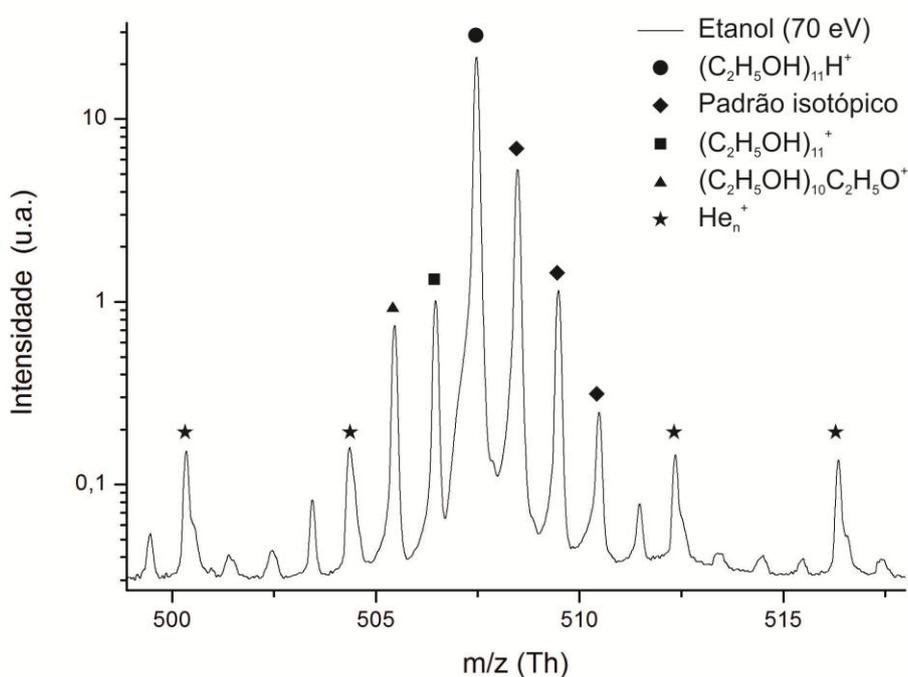


Figura 51: Parte do espectro apresentado na Figura 50 evidenciando o aglomerado composto por onze moléculas de etanol. Nota-se que o canal protonado é claramente dominante, como no caso do metanol. Também é possível identificar os íons pai e desprotonado, bem como o padrão isotópico. A série de hélio é, também, claramente visível.

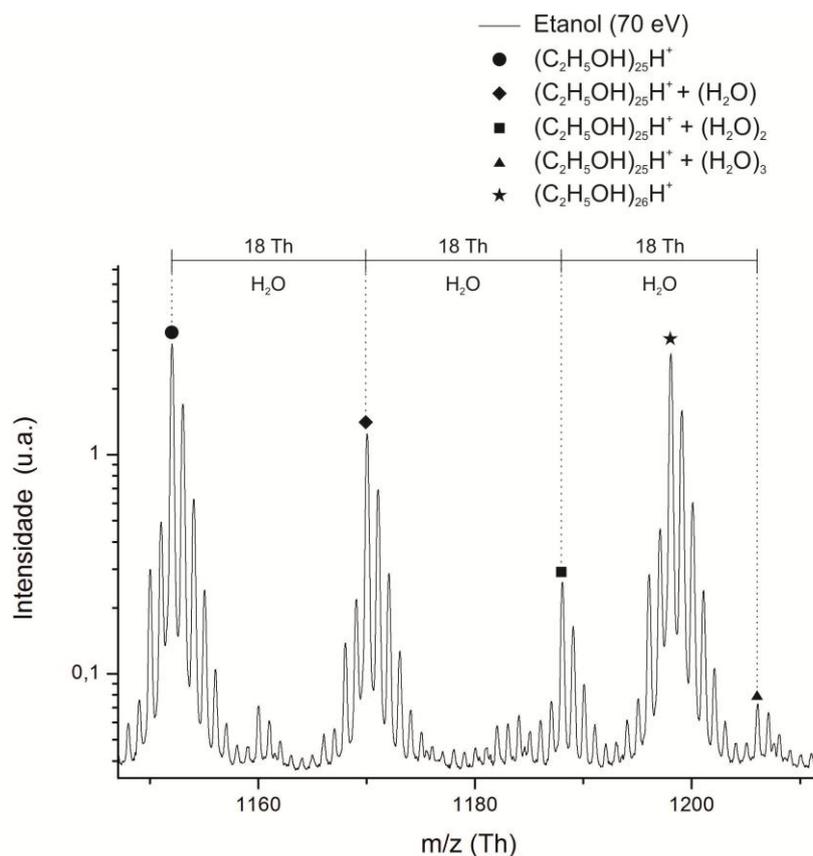


Figura 52: Seção de um espectro obtido para uma amostra pura de etanol evidenciando o pico correspondente ao canal protonado para um aglomerado contendo vinte e cinco moléculas do álcool e os picos correspondentes a uma, duas e três moléculas de água com a mesma quantidade de alcoóis.

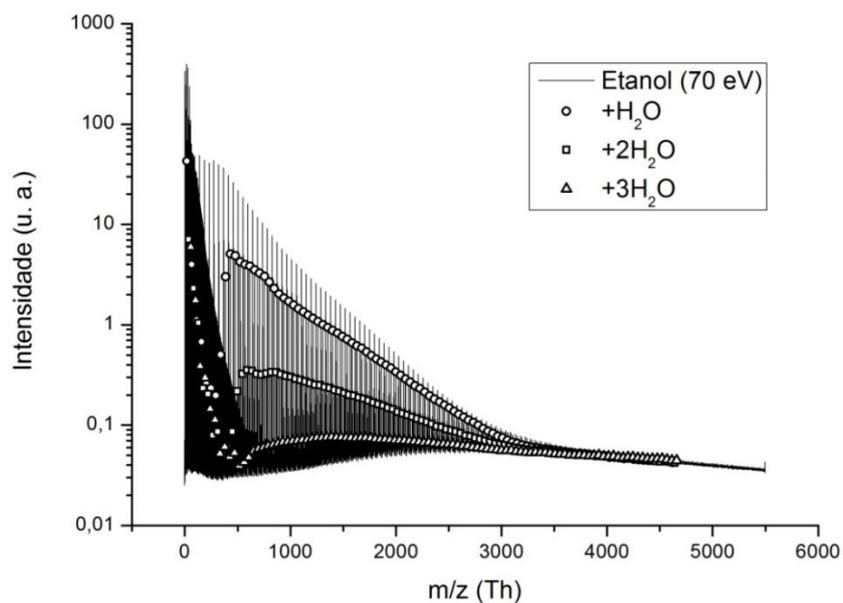


Figura 53: Séries de picos do tipo $[(C_2H_5OH)_nH^+ + (H_2O)_m]$, com $1 \leq m \leq 3$ encontrados nos espectros de etanol.

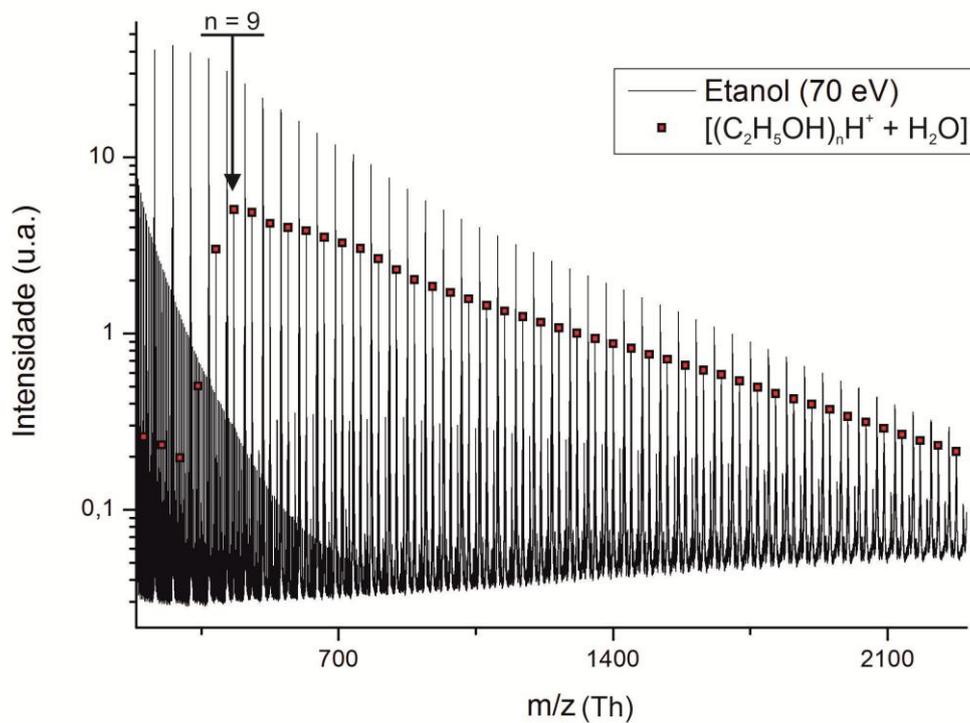


Figura 54: Máximo verificado para a série $[(EtOH)_nH^+ + (H_2O)]$ em $n = 9$.

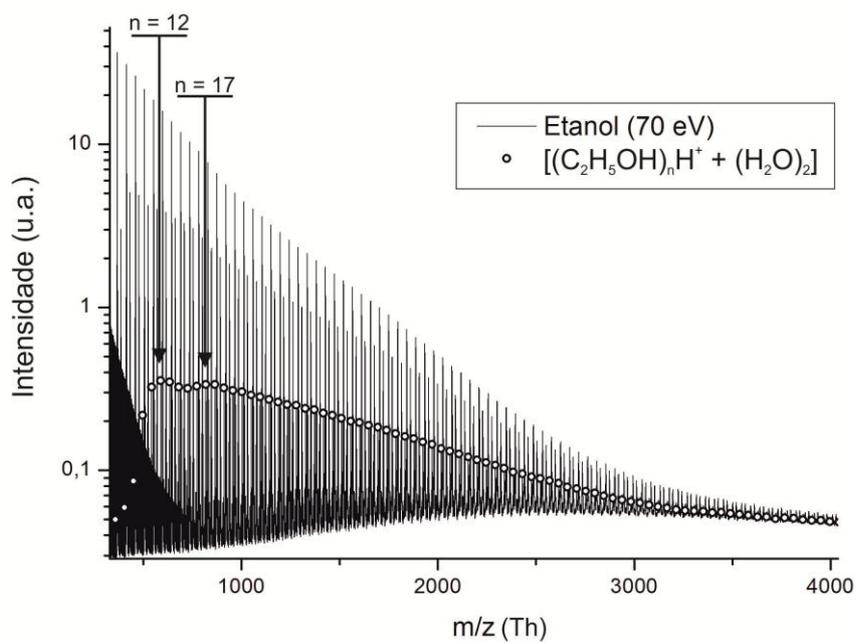


Figura 55: Primeiro e segundo máximos identificados para a série $[(EtOH)_nH^+ + (H_2O)_2]$.

5.1.2.2 Discussão

De forma análoga ao metanol, foram conduzidas minimizações MM2 para aglomerados puros e neutros de etanol, visando a análise das conformações espaciais antes do processo de ionização. As conformações obtidas são apresentadas na Figura 56.

Dadas as semelhanças entre os espectros e os resultados conformacionais para metanol e etanol, é possível empregar a mesma interpretação dada anteriormente. Assim, assumiu-se que os aglomerados ionizados de etanol sofrem uma reação de desidratação. No entanto, esta analogia não é imediata, pois o fato de a cadeia carbônica aumentar, mesmo que seja em apenas uma unidade, pode ser suficiente para abrir caminho a novos canais de reação. Naturalmente, a desidratação intermolecular do etanol não está descartada, e seu processo é apresentado na Figura 57.

Todavia, alcoóis mais complexos que o metanol também podem sofrer outro tipo de reação – desidratação intramolecular – que, ao contrário da desidratação intermolecular, não se caracteriza por substituição nucleofílica, mas sim eliminação, tendo como produto um alceno ao invés de éter. O mecanismo proposto para a reação de desidratação intramolecular para o etanol é apresentado na Figura 58.

Até onde se tem conhecimento esta reação demanda, assim como a substituição nucleofílica, um meio ácido, provedor de H^+ , e altas temperaturas. Para alcoóis primários, por exemplo – cuja desidratação se mostra mais difícil – utiliza-se usualmente ácido sulfúrico concentrado e temperatura de 180 °C [188].

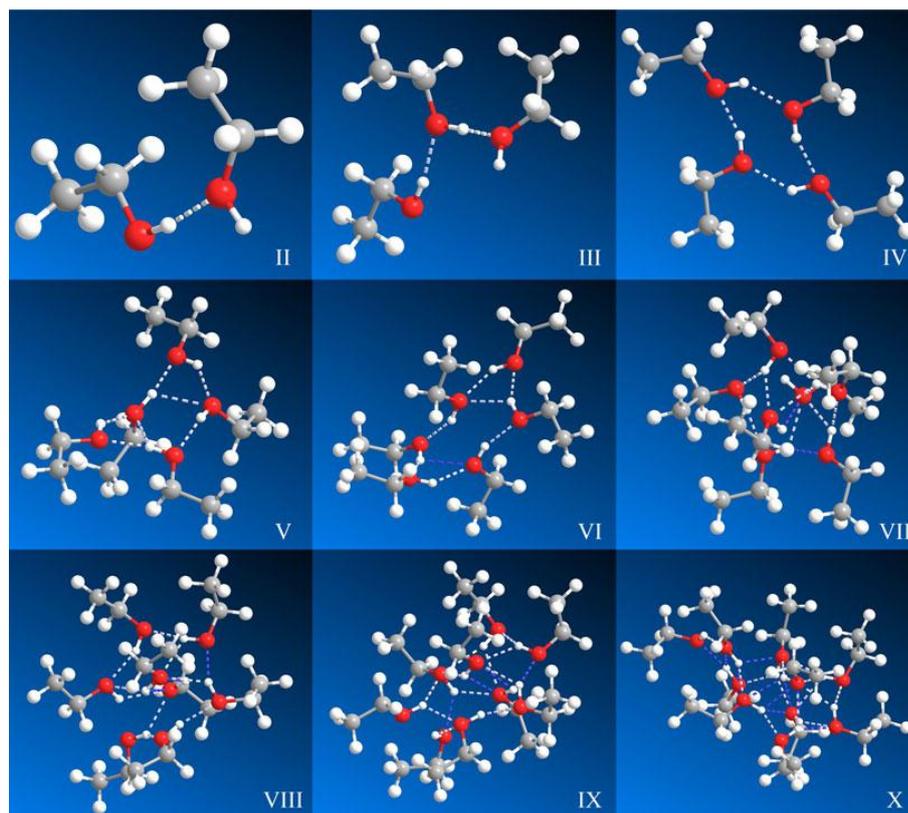


Figura 56: Resultados de simulações de MM para configurações mais estáveis das redes de ligações de hidrogênio de aglomerados neutros de moléculas de etanol. Os algarismos romanos indicam a quantidade de moléculas em cada aglomerado. As linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio intermoleculares.

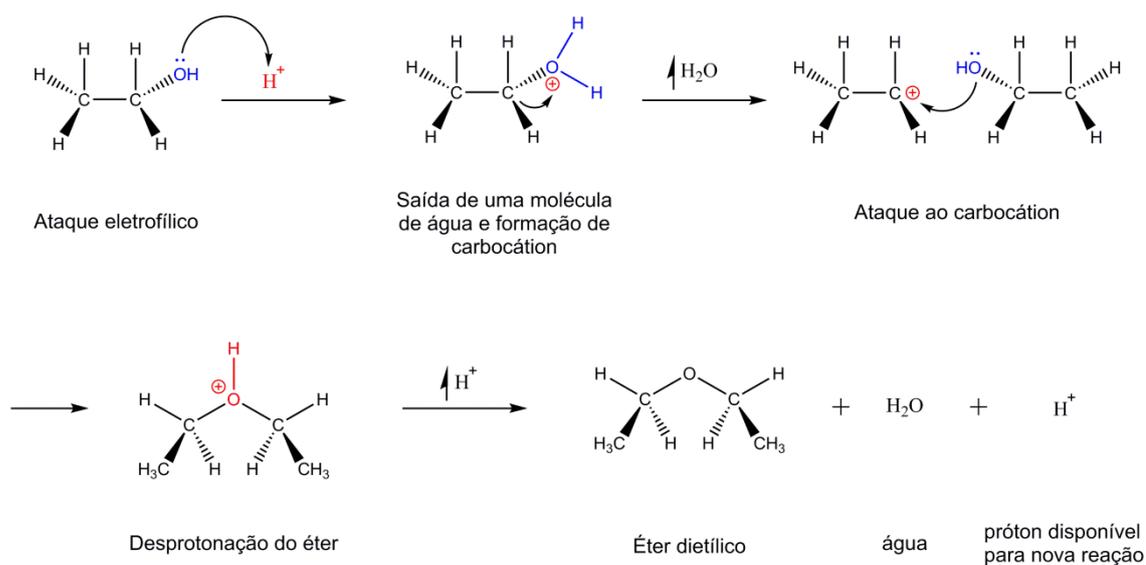


Figura 57: Mecanismo de reação de desidratação intermolecular para o etanol.

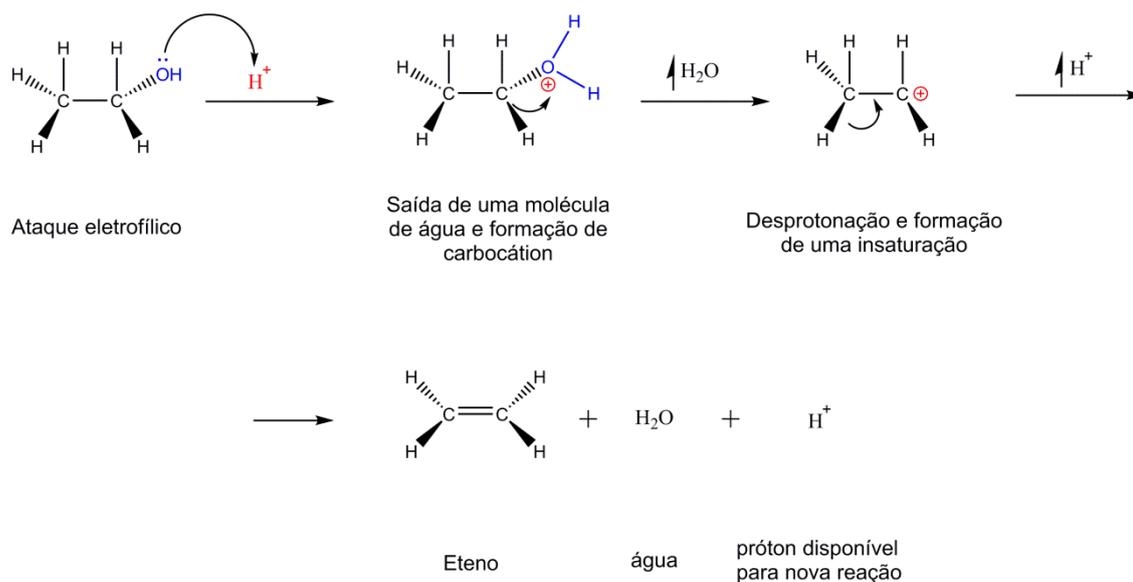


Figura 58: Mecanismo de reação de desidratação intramolecular para o etanol.

Ainda que um novo canal de reação seja factível para o etanol, não é possível, a partir dos espectros, distinguir qual deles é o mais provável. Isto porquê, para o metanol, por exemplo, a determinação da perda de uma molécula de éter foi feita com base no intervalo em massa entre um pico hidratado e um pico protonado subsequente, a aproximadamente 46 Th acima. Para o etanol os picos hidratados podem ser interpretados como sendo provenientes tanto da perda de éter quanto de eteno, como mostra a Figura 59. É sabido, no entanto, a partir do emprego industrial desta reação para obtenção de éter dietílico a partir de etanol, que ocorre uma competição dependente da temperatura entre os dois canais de reação: éter dietílico é o produto predominante a 140 °C enquanto que eteno predomina a 180 °C [188], como mostra a Figura 60, tendo em mente que o catalisador utilizado é o H₂SO₄. Naturalmente, qualquer tentativa de analogia entre a situação industrial e aquela descrita neste trabalho não passaria de especulação, tanto pelo fato de nos encontrarmos em um regime bastante diferente, onde outros fatores podem se tornar

importantes, quanto pela própria dificuldade física em se determinar a temperatura dos aglomerados.

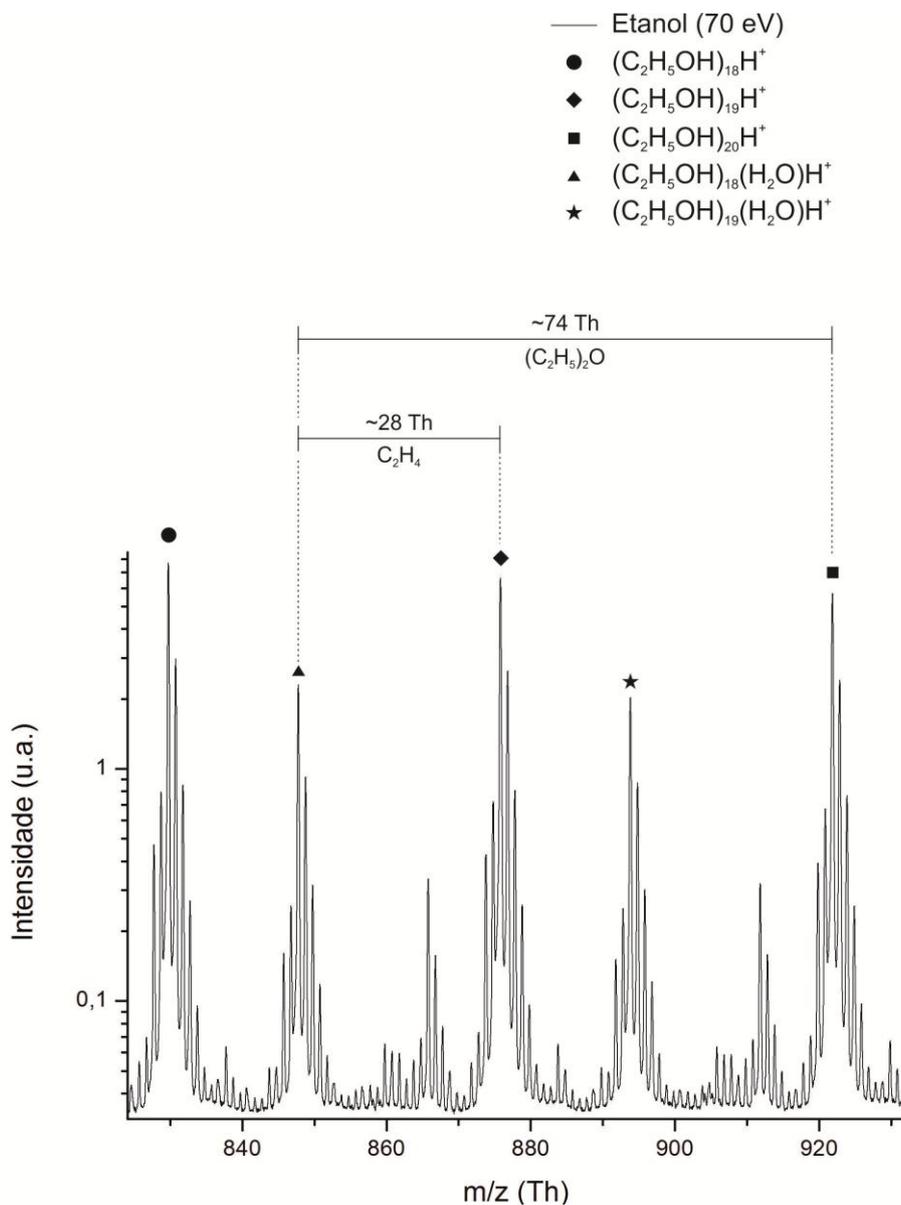


Figura 59: Seção de um espectro obtido para o etanol, demonstrando que os picos hidratados podem ser provenientes tanto da perda de uma molécula de éter dietílico quanto de uma molécula de eteno, inviabilizando a identificação de um canal de reação preferencial.

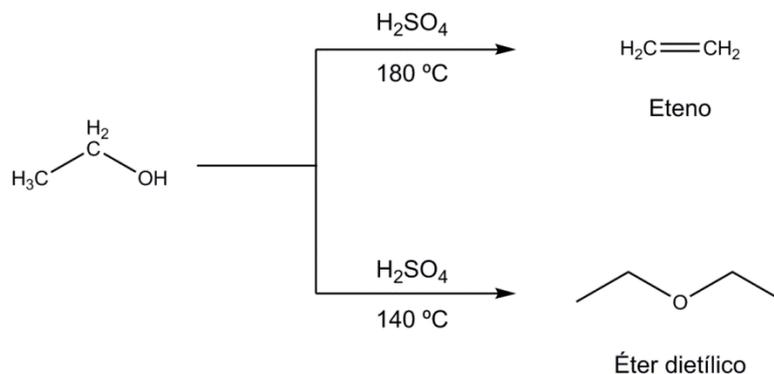


Figura 60: Possíveis canais de reação para desidratação do etanol em meio ácido: acima, desidratação intramolecular com produção de eteno, predominante a $180\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo, desidratação intermolecular, predominante a $140\text{ }^\circ\text{C}$, com formação de éter dietílico. Fonte: Solomons et al. [188]

Foram encontrados traços de C_2H_4 no espectro do etanol, como pode ser visto pela Figura 61. A comparação com o sinal de fundo nos diz que essa molécula é detectada apenas quando da admissão da amostra de etanol. Entretanto, apesar de não descartar a viabilidade do canal de reação, este é um resultado apenas sugestivo de sua ocorrência, já que o aparecimento do alceno pode, também, ser atribuído à desidratação intramolecular de um aglomerado formado por átomos de hélio e apenas um monômero do álcool.

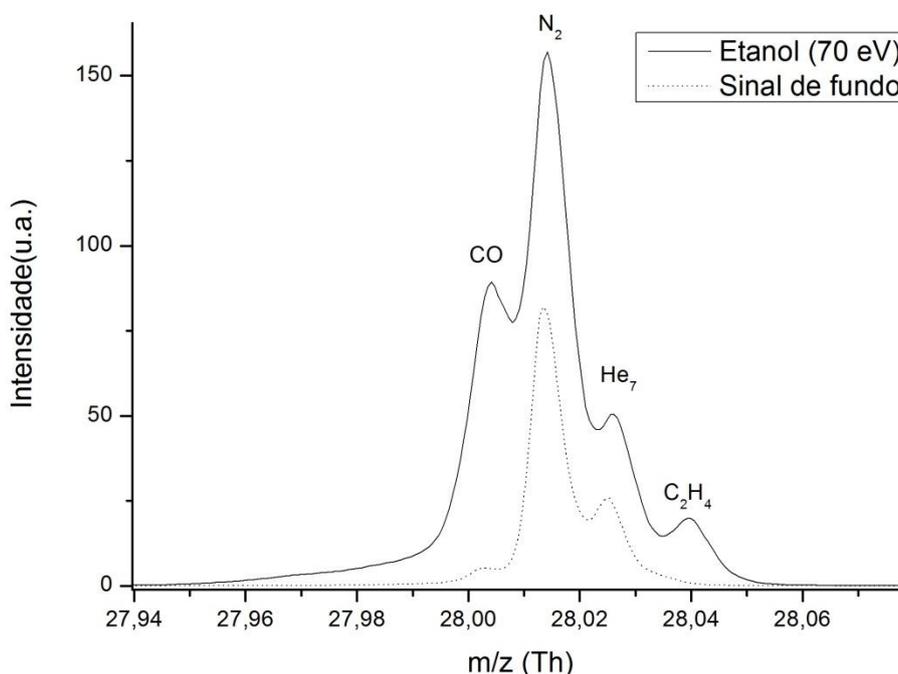


Figura 61: Seção dos espectros obtidos com (linha cheia) e sem (linha pontilhada) injeção da amostra de etanol. É possível ver que a detecção de C₂H₄ está associada à amostra injetada, não sendo detectados traços da molécula no sinal de fundo.

Os resultados computacionais apresentaram o mesmo comportamento das gotículas de metanol, com o éter ou eteno se posicionando na superfície da gotícula e a(s) molécula(s) de água solvatada(s) pelos alcoóis. Ainda, para o caso específico da desidratação intramolecular, é natural supor que o efeito de solvatação que posiciona o DME na superfície do aglomerado de metanóis também ocorre neste caso, visto que o C₂H₄, por ser uma molécula apolar, não realiza ligações de hidrogênio com seus adjacentes e, portanto, pode ser conduzido mais facilmente para a periferia da gotícula. A Figura 62 apresenta resultados conformacionais obtidos a partir de minimizações MM2 para os produtos da desidratação intermolecular do etanol, enquanto que a Figura 63 apresenta algumas conformações obtidas para

gotículas contendo produtos da desidratação intramolecular, que mostram o eteno em posição superficial, corroborando, assim, a interpretação fornecida.

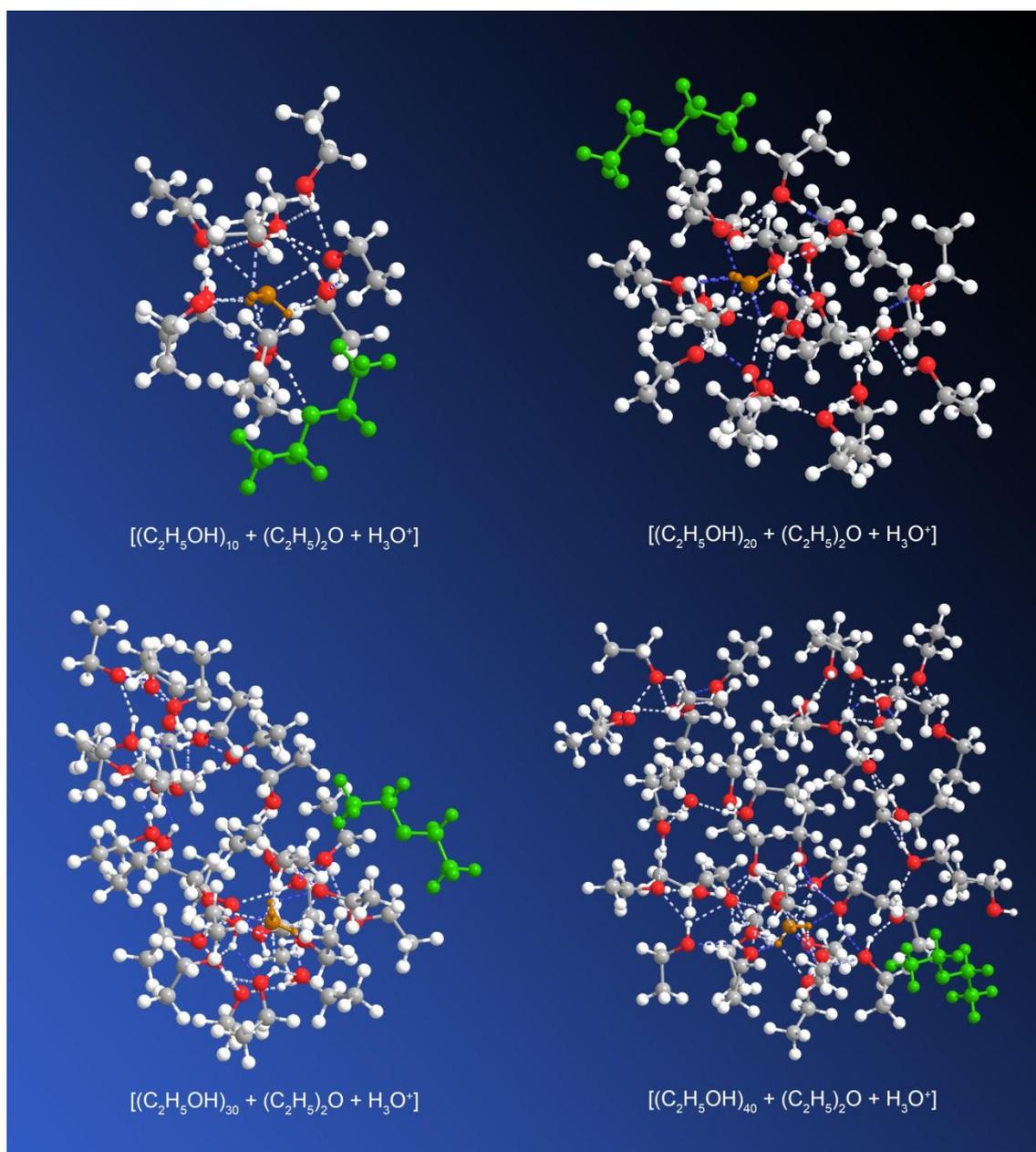


Figura 62: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de éter dietílico (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de etanol. Assim como no caso do metanol, o éter ocupa posição superficial enquanto o hidrônio é solvatado pelos alcoóis.

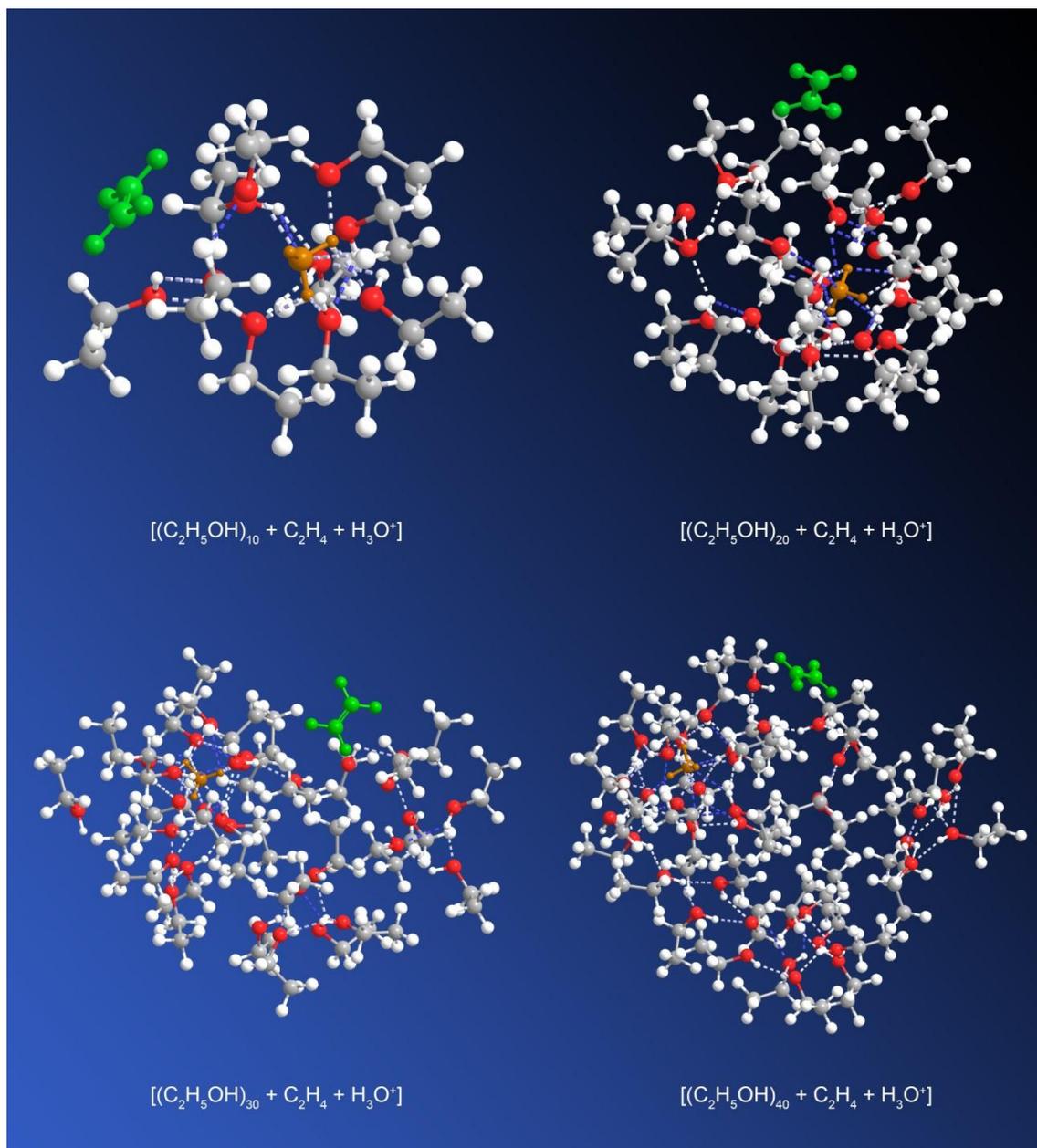


Figura 63: Minimizações MM2 para aglomerados contendo uma molécula de eteno (em verde), um íon hidrônio (em castanho) e dez, vinte, trinta ou quarenta moléculas de etanol. Verifica-se que o hidrônio é solvatado pelos alcoóis enquanto que o alceno ocupa posição superficial.

O padrão de intensidades para $[(C_2H_5OH)_n + (H_3O)^+]$ se mostrou praticamente equivalente ao do $[(CH_3OH)_n + (H_3O)^+]$, de modo que uma interpretação similar pode ser aplicada. Para os aglomerados contendo duas moléculas de água a abundância para o etanol atinge o máximo a valores de n muito menores que para o

metanol ($n_{\text{et}} = 12$, $n_{\text{met}} \approx 26$). Uma contribuição para esta diferença pode ser atribuída ao fato de que as ligações de hidrogênio são mais fortes no etanol que no metanol, com uma diferença aproximada de 170 cm^{-1} ($0,02 \text{ eV}$) por molécula, com base na energia de ligação de dímeros para moléculas neutras [199]. Portanto, cada molécula de etanol adicionada resulta na evaporação adicional de aproximadamente 35 átomos de hélio, se comparado ao metanol, assumindo que cada átomo de hélio remove 5 cm^{-1} ($6,2 \times 10^{-4} \text{ eV}$) [84]. Isto resulta no fato de que gotículas neutras dopadas com uma quantidade de moléculas de etanol apresentam tamanho menor que se dopadas com a mesma quantidade de metanol, apresentando, por conseguinte, efeito diferencial na probabilidade de captura de dopantes à medida que mais moléculas vão sendo adicionadas ao aglomerado. Entretanto, ao se levar em conta o tamanho inicial da gotícula de hélio ($\sim 10^5$ átomos), não é possível atribuir a este efeito diferencial a inteira responsabilidade pela diferença nos máximos da abundância. Presumidamente, outros fatores também contribuem, como por exemplo, diferenças na dinâmica de fragmentação pós ionização para os dois alcoóis.

É possível, para o segundo máximo na série $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_2]$ ($n = 17$ - Figura 55), propor estruturas em forma de anel com as duas moléculas de água ocupando posição central de modo que não haja ligações de hidrogênio pendentes. No entanto, de forma análoga ao segundo máximo identificado para aglomerados de metanol do tipo $[(\text{CH}_3\text{OH})_n + \text{H}_2\text{O}]$, tais proposições seriam puramente especulativas, pois, como é possível ver na Figura 64, a estrutura apresenta forma tão complexa que a identificação de todas as ligações de hidrogênio não se caracteriza por tarefa trivial. Adicionalmente, a superfície de energia potencial para este sistema já mostra certa complexidade para $n = 17$, uma quantidade aparentemente pequena de moléculas, visto que os resultados de várias

minimizções precedidas de processos individuais de *quenched dynamics* (Seção 2.3.1) resultam em estruturas que, apesar de serem bastante semelhantes, não são idênticas.

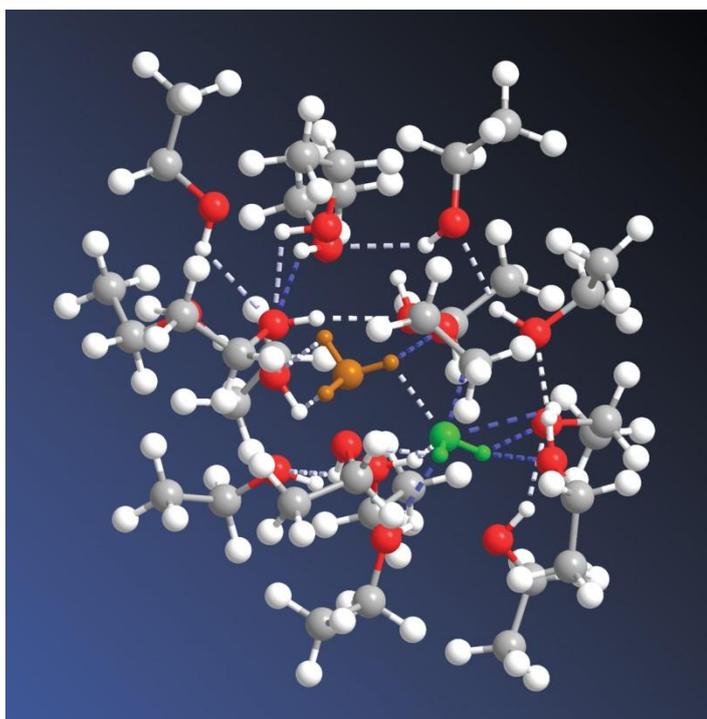


Figura 64: Resultado de minimização MM2 para o aglomerado correspondente ao segundo máximo observado na Figura 55, $[(C_2H_5OH)_{17}H^+ + (H_2O)_2]$. Verifica-se que o íon hidrônio (em castanho) e a molécula de água (em verde) são solvatados pelas moléculas do álcool. É possível constatar que a conformação é complexa, tornando inviável a identificação de estruturas específicas de anéis moleculares.

5.2 AGLOMERADOS DE ALCOÓIS E C_{60}

A partir de agora será discutido o efeito da inclusão de moléculas de C_{60} nos aglomerados alcoólicos. Como evidenciado no esquema do aparato experimental mostrado na Figura 19, a dopagem das gotículas de He é feita de forma independente, sendo capturado cada dopante por vez. Com o intuito de analisar as diferenças entre a ordem das capturas, foram conduzidas diferentes coletas de dados para diferentes

seqüências de captura. Assim, antes de a ionização ocorrer, pode-se ter uma interação entre um aglomerado de alcoóis pré-formado e uma ou mais moléculas de fulereno ou um aglomerado de fulerenos “sobre o qual” é formado um aglomerado alcoólico, dependendo da configuração das câmaras. Todavia, a análise dos espectros não mostrou diferenças significativas no que tange à ordem de dopagem e, por esta razão, os espectros serão tratados simplesmente como referentes a aglomerados de alcoóis e C_{60} .

Fez-se necessário, também, estudar a configuração espacial de todo este conjunto anteriormente à ionização, já que a reação de desidratação verificada para aglomerados puros de alcoóis pode sofrer interferências mais ou menos significativas, com respeito à presença de C_{60} . Para isso, foram conduzidas minimizações MM2 de aglomerados simples neutros, contendo um monômero de cada espécie, para os pares metanol + C_{60} e etanol + C_{60} , com o intuito de se investigar a conformação mais estável. Os resultados indicaram conformações onde os alcoóis têm seus sítios OH “ancorados” no centro de um pentágono ou hexágono por intermédio de ligações de Wan der Waals, com o átomo de H apontando diretamente para o C_{60} , como evidenciado na Figura 65.

É sabido que o C_{60} é insolúvel em uma variedade de solventes, que incluem o metanol e o etanol [200]. Por esta razão, não há a formação de um núcleo de C_{60} no interior do aglomerado de álcool, ou vice-versa. Observa-se, entretanto, uma deposição do fulereno na superfície da gota de álcool.

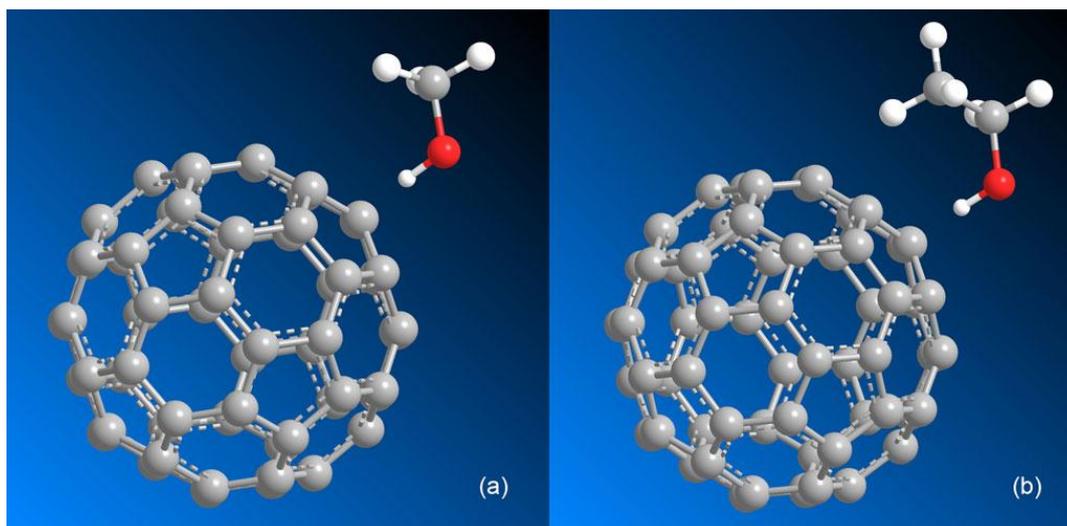


Figura 65: Resultados de minimizações MM2 evidenciando as disposições menos energéticas entre uma molécula neutra de C_{60} e uma molécula neutra de metanol (a) e etanol (b).

Os resultados das minimizações MM2 seguidas de DM mostraram, ainda, que a interação de Wan der Waals nessa superfície causa uma deformação na gotícula de metanol, onde a rede tridimensional sofre um achatamento, se tornando praticamente bidimensional nas proximidades do C_{60} , mas ainda assim mantendo as estruturas em forma de anel das ligações de hidrogênio. Embora a gotícula de etanol também tenha mostrado deformação, esta se mostrou mais branda que a registrada para o metanol, como evidencia a Figura 66. É possível atribuir este abrandamento ao fato de as LH serem mais fortes no etanol que no metanol (com uma diferença de, aproximadamente 0,02 eV por molécula) [199, 201]. Devido ao fato de que três efeitos atuam simultaneamente – baixa solubilidade do C_{60} na gotícula alcoólica, interações de VDW entre H e C_{60} e ligações de hidrogênio entre os alcoóis – caracterizando uma competição, é observado que, para aglomerados muito grandes, por exemplo, com 50 alcoóis, o achatamento da rede de ligações de hidrogênio só se verifica para as camadas mais próximas ao fulereno, com o aspecto tridimensional das LH sendo mantido à medida que novas camadas de moléculas alcoólicas são adicionadas.

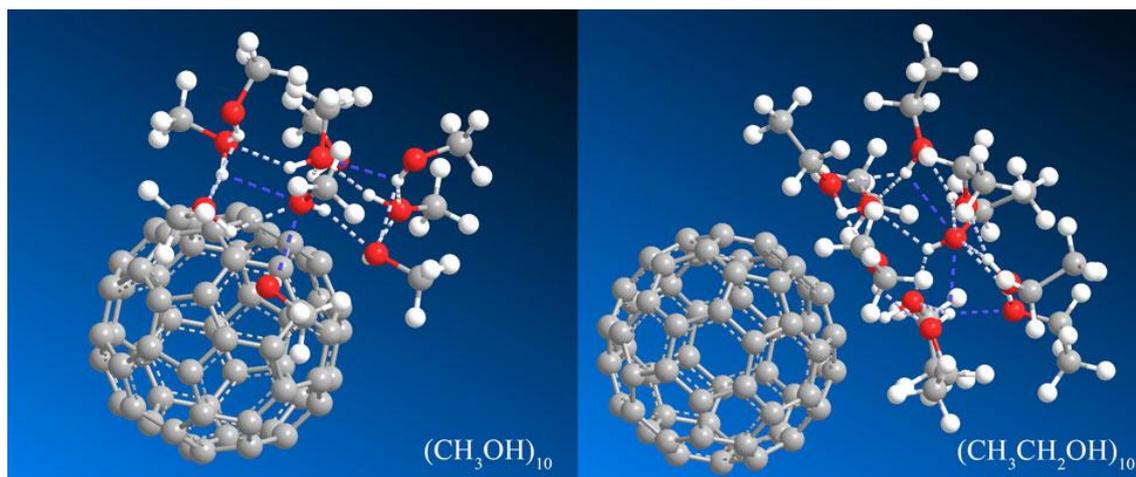


Figura 66: Minimizações MM2 relativas aos efeitos da presença de uma molécula de C_{60} em um aglomerado neutro contendo 10 moléculas de metanol e etanol, respectivamente. As interações de van der Waals na superfície do fullereno provocam uma deformação na gotícula de metanol a ponto de deformarem a rede de ligações de hidrogênio. Tal efeito não se mostrou tão proeminente para o aglomerado de etanol, onde as ligações preservaram seu arranjo tridimensional, presumidamente devido ao fato de que as ligações de hidrogênio são mais fortes entre estas moléculas do que entre moléculas de metanol.

5.2.1 Dados experimentais

5.2.1.1 Aglomerados mistos de metanol e C_{60}

Após a ionização foram obtidos espectros da intensidade do sinal detectado em função da razão m/z . Para os aglomerados mistos de metanol e C_{60} , um dos espectros é mostrado na Figura 67.

É possível verificar a captura de até 18 monômeros de C_{60} com uma carga positiva. Aglomerados de fullerenos duplamente carregados são, também, evidentes, a partir de $[(C_{60})_5^{2+}]$, que se localiza entre $[(C_{60})_2^+]$ e $[(C_{60})_3^+]$. Monômeros de metanol puderam ser detectados juntamente com o fullereno em até 16 unidades, embora aglomerados puros de metanol não tenham sido observados. A Figura 68 mostra parte do espectro.

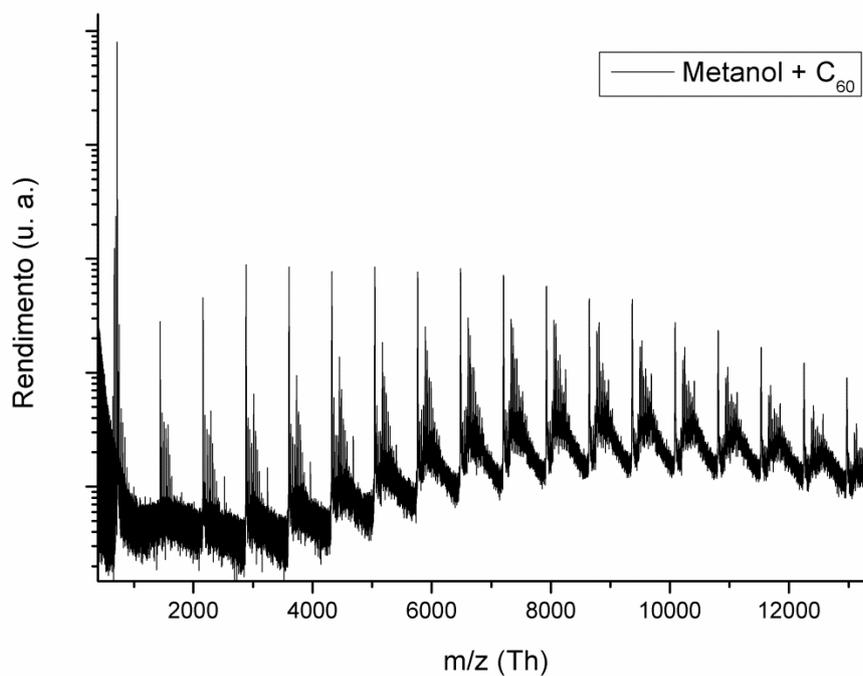


Figura 67: Intensidade do sinal detectado versus razão m/z para aglomerados formados por metanol e C_{60} .

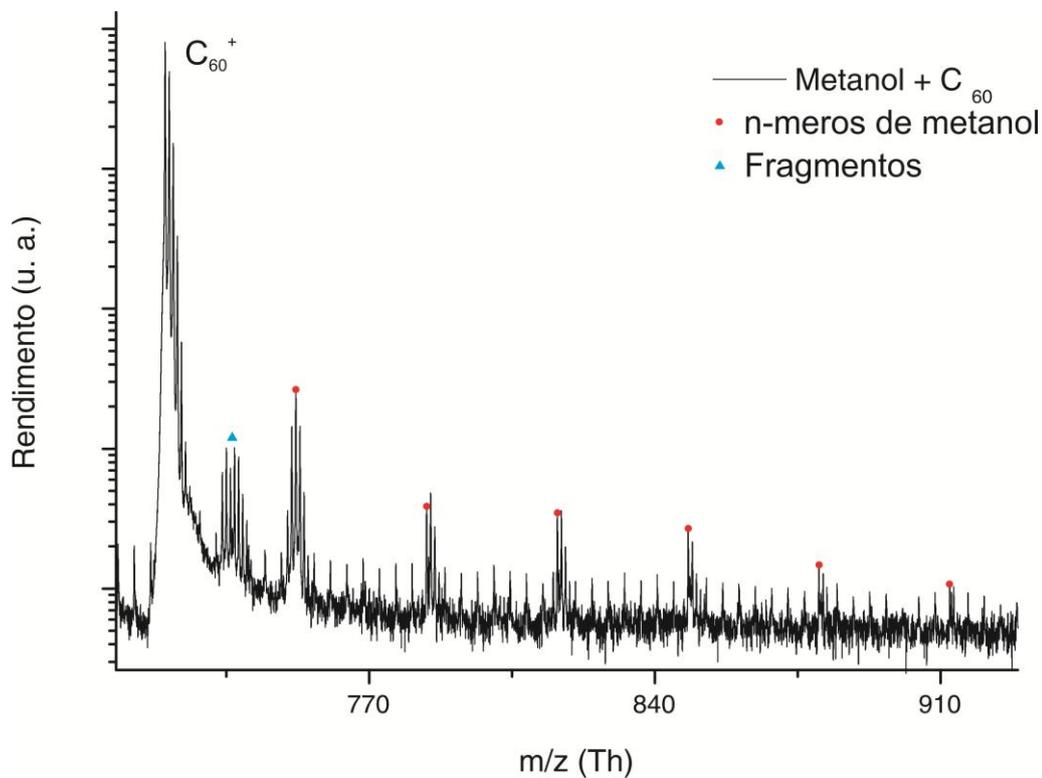


Figura 68: Parte do espectro gerado a partir da ionização de uma gotícula de C_{60} e metanol mostrando a captura de seis moléculas do álcool juntamente com uma de fulereno.

É possível constatar que a série de He ainda é detectada para valores altos de m/z , como o do C_{60} . Na Figura 68 esta série está representada pelo conjunto de picos menores entre os picos assinalados. Verifica-se, também, que vários fragmentos, tais como CH_2 , CH_3 , O , OH , H_2O , H_3O , representados na Figura 68 pelo triângulo, conseguem permanecer unidos à molécula de fulereno até a detecção. Ao contrário dos aglomerados puros de metanol, a espécie pai é dominante, exceto para o caso $[C_{60}^+ + (CH_3OH)_2]$ (segundo ponto vermelho), onde verifica-se uma maior abundância da espécie protonada. Para valores de massas maiores, correspondentes a aglomerados formados por mais moléculas de fulereno, verifica-se um comportamento diferente, como evidenciado na Figura 69.

A despeito da perda de resolução para massas muito grandes, que torna impossível a visualização do padrão isotópico, é evidente a diminuição de intensidade dos canais $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_n]$ para $1 \geq n \geq 3$ e o aumento para $n = 4, 5$, à medida que m aumenta. Mesmo para valores de m/z tão altos quanto os apresentados na Figura 69 verifica-se que fragmentos moleculares ainda conseguem atingir o detector juntamente com um aglomerado puro de fulerenos. Observa-se também, de forma semelhante aos aglomerados alcoólicos puros, o surgimento de picos $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_n + H_2O]$ correspondentes à perda de uma molécula de éter dimetílico. Como esses picos se devem à perda de éter e não à adição direta de moléculas de água, podem ser escritos de forma mais rigorosa como $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_{n+2} - C_2H_6O]$. Não foi possível detectar a perda de mais de uma molécula de éter, como nos aglomerados puros, provavelmente por superposição de picos.

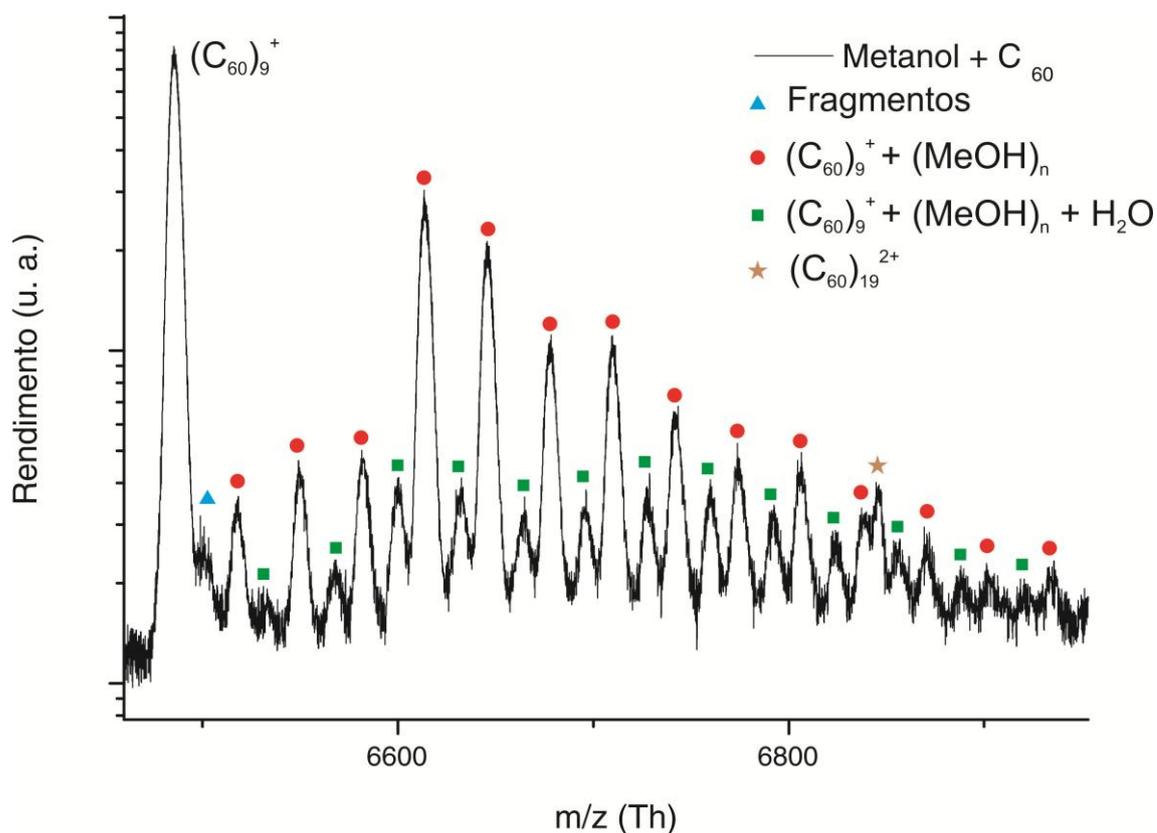


Figura 69: Parte do espectro $[C_{60} + MeOH]$ evidenciando fragmentos moleculares, monômeros de metanol e água ligados a um aglomerado de fulereno. Pode-se ver, também, a espécie duplamente carregada.

5.2.1.2 Aglomerados mistos de etanol e C_{60}

Os espectros obtidos para amostras de etanol e C_{60} seguem um padrão similar aos do metanol, como é possível ver na Figura 70. Até 19 monômeros de C_{60} com uma carga positiva foram observados dentro de nossa faixa de detecção. *Clusters* duplamente carregados também são evidentes no espectro. De forma análoga aos aglomerados mistos de metanol e C_{60} , não foram detectados aglomerados puros de etanol. Aglomerados do tipo $[(C_{60})_m^+ + (EtOH)_n]$ são observados para $0 \leq n \leq 15$. Detalhes para $m = 1$ são apresentados na Figura 71.

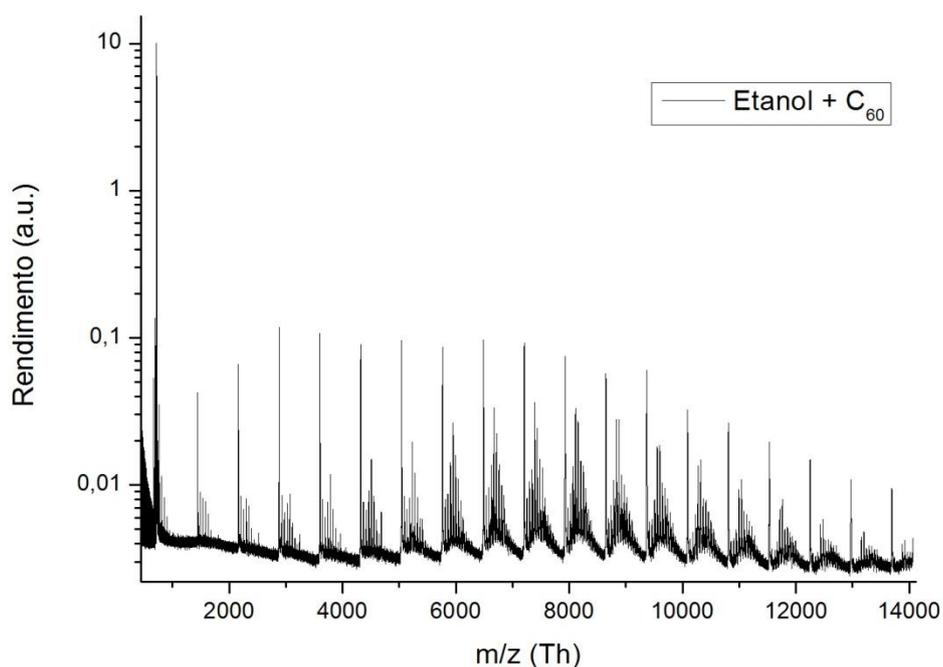


Figura 70: Intensidade do sinal detectado versus razão m/z para aglomerados formados por etanol e C₆₀.

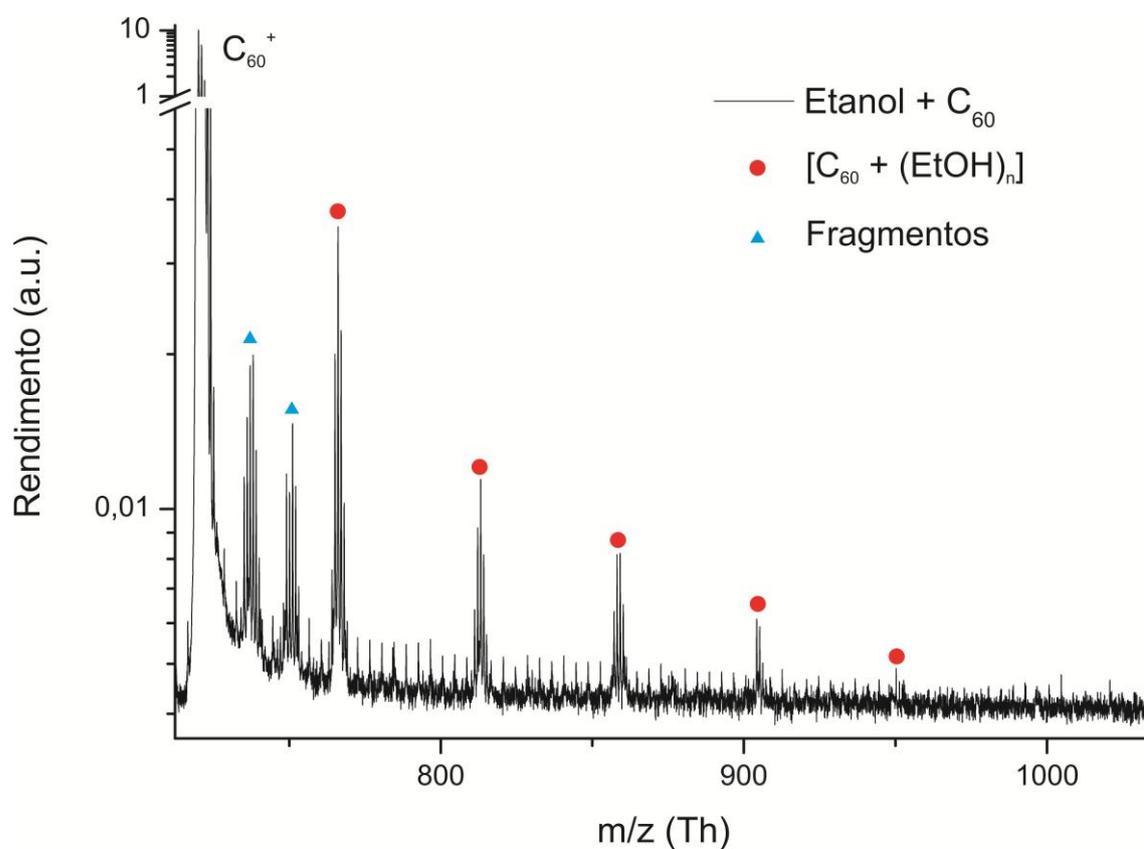


Figura 71: Detalhe do espectro gerado a partir da ionização de uma gotícula de C₆₀ e etanol.

Assim como no espectro do metanol, a série de He ainda é detectada para valores de m/z em torno de 950 Th. Aglomerados do tipo $[C_{60} + (EtOH)_n]$ são observados para $0 \leq n \leq 5$. Os fragmentos detectados para o metanol – CH_2 , CH_3 , O, OH, H_2O , H_3O – também estão presentes neste espectro, juntamente com outros não observados anteriormente: C_2H_5 , CHO, CH_2O , CH_3O , CH_4O e CH_5O . A espécie pai é dominante, mas observa-se uma contribuição mais intensa do sinal protonado em $n = 3, 4$.

Para quantidades maiores de C_{60} compondo o aglomerado o espectro também exibe comportamento semelhante àquele do experimento com metanol. A Figura 72 apresenta as principais características para uma gotícula contendo nove monômeros de C_{60} :

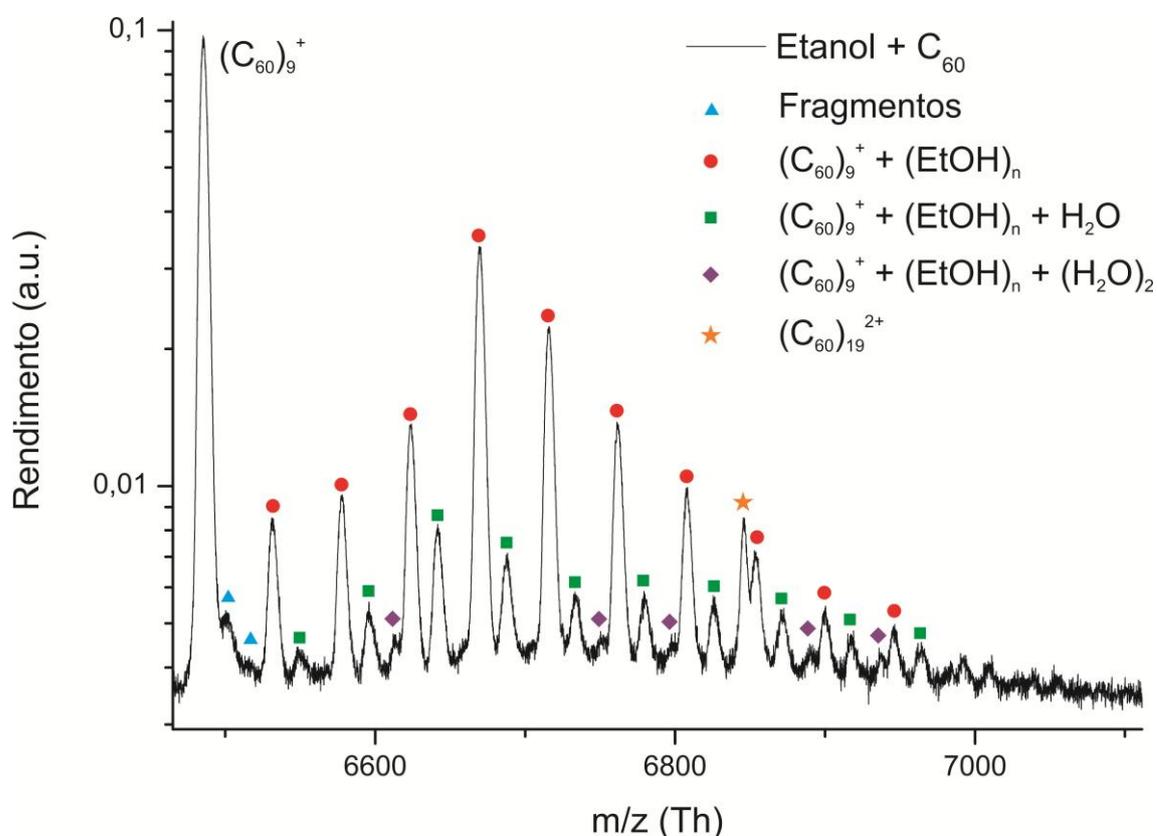


Figura 72: Parte do espectro $[C_{60} + EtOH]$ evidenciando fragmentos moleculares, monômeros de etanol e água ligados a um aglomerado de fulereno. A espécie duplamente carregada pode também ser vista.

Foi possível detectar fragmentos moleculares associados aos aglomerados puros de C_{60} mesmo para valores altos de m/z . Contudo, fragmentos não foram vistos em aglomerados onde moléculas de etanol e água estavam presentes. Verificou-se, como no espectro de metanol, a partir do aumento de m em aglomerados do tipo $[(C_{60})_m + (EtOH)_n]$, queda na intensidade do sinal para $1 \leq n \leq 3$ e aumento para $n = 4, 5$. A espécie duplamente carregada também está presente no espectro. Picos do tipo $[(C_{60})_m + (EtOH)_n + H_2O]$ também foram observados. Adicionalmente, e embora não ocorrendo nos espectros de metanol, houve a detecção de duas moléculas de água em aglomerados mistos de fulerenos e etanóis, ou seja, $[(C_{60})_m + (EtOH)_n + (H_2O)_2]$, correspondentes à perda sucessiva de duas moléculas de éter dietílico ou eteno após duas reações de desidratação do etanol. Verifica-se que um destes picos é superposto pelo sinal da espécie duplamente carregada $(C_{60})_{19}^{2+}$, impedindo sua identificação direta.

5.2.2 Discussão

5.2.2.1 Aglomerados mistos monocarregados

Nos parece pouco provável que as espécies H_2O e H_3O observadas para aglomerados contendo apenas um C_{60} (picos assinalados por triângulos na Figura 68 e na Figura 71) advenham de uma reação de desidratação alcoólica, visto que água e hidrônio não são observados em conjunto com os picos seguintes $[C_{60} + (MeOH)_n]$ ou $[C_{60} + (EtOH)_n]$. A produção de tais espécies deve ser, portanto, atribuída à fixação, na superfície do C_{60} , de fragmentos de metanol ou etanol oriundos do excesso de energia proveniente do processo de ionização, sem que ocorra, necessariamente uma

recombinação. Segundo este argumento, as espécies H_2O e H_3O podem ser vistas como $(\text{OH} + \text{H})$ e $(\text{OH} + \text{H} + \text{H})$, respectivamente, ligados independentemente à molécula de C_{60} via interações de Wan der Waals.

O superscrito “+” foi intencionalmente suprimido na descrição dos fragmentos no parágrafo anterior, pois como o C_{60} apresenta uma energia de ionização de 7,8 eV [202] contra 10,9 eV do metanol [203], é de se pensar que seja mais provável que a carga esteja localizada no fulereno. De fato, tal argumento poderia explicar a discrepância em relação ao tamanho dos aglomerados alcoólicos ao se comparar os resultados com ou sem C_{60} . Foi possível detectar a produção, no presente experimento, de aglomerados puros de metanol com até 100 moléculas. Entretanto, a introdução de fulereno no sistema parece impedir que gotículas carregadas compostas de mais de 16 monômeros alcoólicos atinjam o detector. Se considerarmos as disposições espaciais dos dois sistemas podemos verificar que nos aglomerados puros a molécula carregada (independente de qual seja: álcool protonado, íon hidrônio, etc.) tende, como conseqüência do processo de solvatação, a se localizar em posição interna na gotícula, da qual parte a rede de LH, formando uma “teia” tridimensional que envolve a carga. Verifica-se, nas simulações, que os monômeros, sobretudo os das primeiras camadas, apontam seus grupos “OH” para o portador de carga, como na Figura 73 (a). A presença do C_{60} , uma espécie com afinidade protônica maior, desloca a carga do centro para a superfície do aglomerado de metanol, visto que o fulereno não é solvatado pelos alcoóis. Esse deslocamento faz com que as moléculas de alcoóis mais próximas ao C^+ (átomo de carbono do C_{60} no qual se assume a localização da carga positiva) apontem seus sítios “OH” não mais para o centro do aglomerado alcoólico, mas sim para a carga positiva. Esta nova disposição faz com que as moléculas que sofreram reorientação desfaçam as LH com

o aglomerado em favor das ligações de Wan der Waals com o C₆₀, potencializadas pela carga extra, como fica evidente na Figura 73 (b).

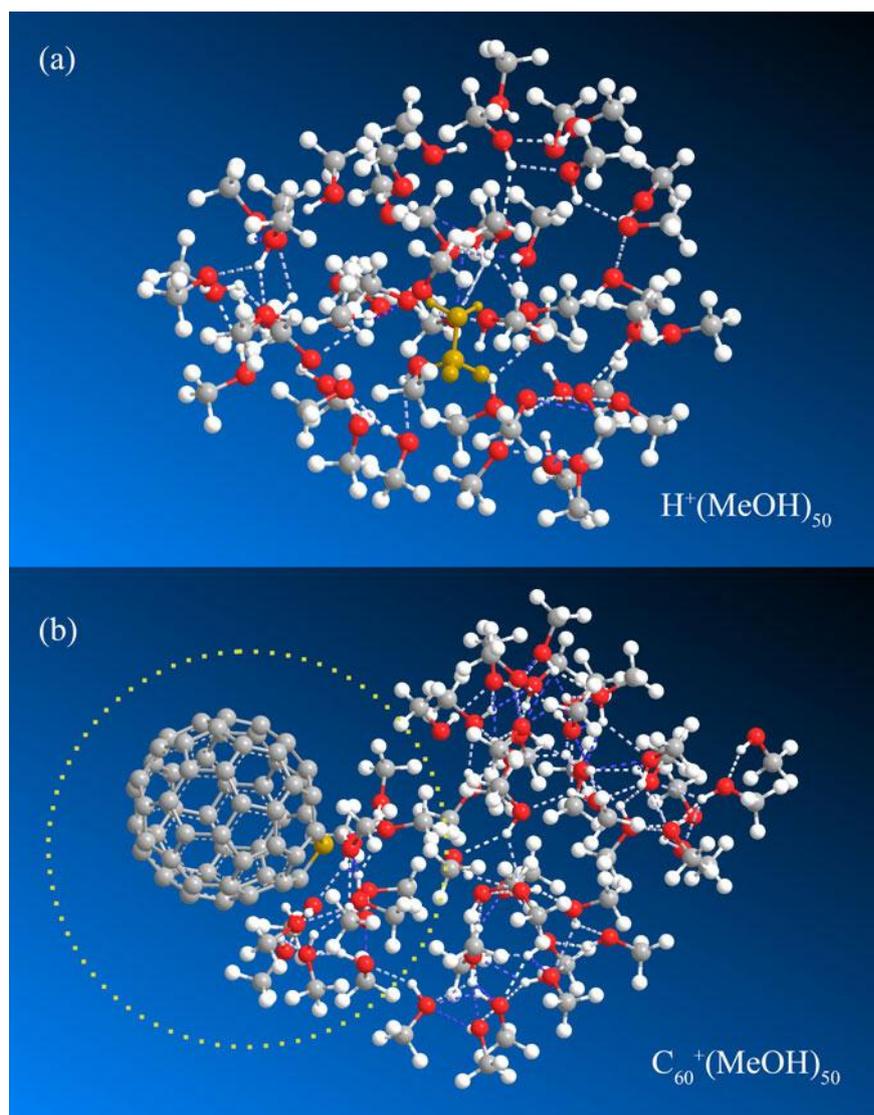


Figura 73: Resultado das simulações para um aglomerado ionizado de metanol contendo 50 monômeros sem e com a presença de C₆₀. Os portadores de carga estão representados em castanho. Em (a) tem-se um aglomerado protonado de metanol onde a espécie portadora de carga, CH₃OH₂⁺, encontra-se no centro, cercada pelos monômeros que apontam seus sítios “OH” na direção da carga. Em (b), o deslocamento da carga para a superfície do aglomerado alcoólico promovido pelo C₆₀ resulta em uma mudança na disposição espacial das moléculas mais próximas ao C⁺, provocando um enfraquecimento estrutural no aglomerado, visto que algumas ligações de hidrogênio são substituídas por ligações de van der Waals, mais fracas.

A fim de fortalecer o argumento da mudança de alinhamento de algumas moléculas alcoólicas quando da ionização do C_{60} foi conduzida uma comparação entre os cálculos e resultados conformacionais por nós obtidos através do método MM2 e aqueles fornecidos pelos colaboradores Andreas Mauracher e Alexander Kaiser, da Universität Innsbruck, baseados em DFT utilizando o funcional wB97X-D/6-31+g(d). O sistema escolhido para esta comparação compôs-se de uma molécula de C_{60} carregada positivamente e uma molécula neutra de metanol, resultando em um aglomerado do tipo $[C_{60}^+ + MeOH]$. Uma das principais diferenças entre os resultados se deu devido às diferenças intrínsecas de cada método: no MM2 valores inteiros de carga (incluindo carga zero) devem residir nos átomos antes da minimização. Já o DFT não exige tal condição e a distribuição de cargas na molécula não é algo feito *a priori*, mas advém como resultado de cálculos. No caso apresentado nesta tese a distribuição de cargas foi obtida através da análise populacional de Mulliken [204]. Assim, nas minimizações MM2 a carga positiva se encontra localizada em um dos carbonos do C_{60} e na DFT é distribuída em todos os sessenta átomos de carbono, como evidenciado na Figura 74.

É fato que o *software* ChemBio3D é capaz de realizar um cálculo semelhante para a distribuição da carga em todo o sistema. No entanto, isso só é possível após a minimização MM2, na qual a localização da carga se faz obrigatória. Como a distribuição de cargas após a minimização não interfere nos resultados energéticos e conformacionais, tal procedimento se mostrou de pouca valia para o caso estudado e, por isto, não serão apresentadas tais distribuições de carga referentes ao método MM2 neste trabalho.

É interessante observar, da Figura 74, que, segundo a DFT, mais que quatro elétrons parecem se reunir nos átomos de carbono que formam o pentágono

onde a molécula de metanol é adsorvida, com os átomos vizinhos fortemente carregados positivamente como forma de compensação. Além disso, o átomo de oxigênio do metanol é apontado na direção da molécula de C_{60} .

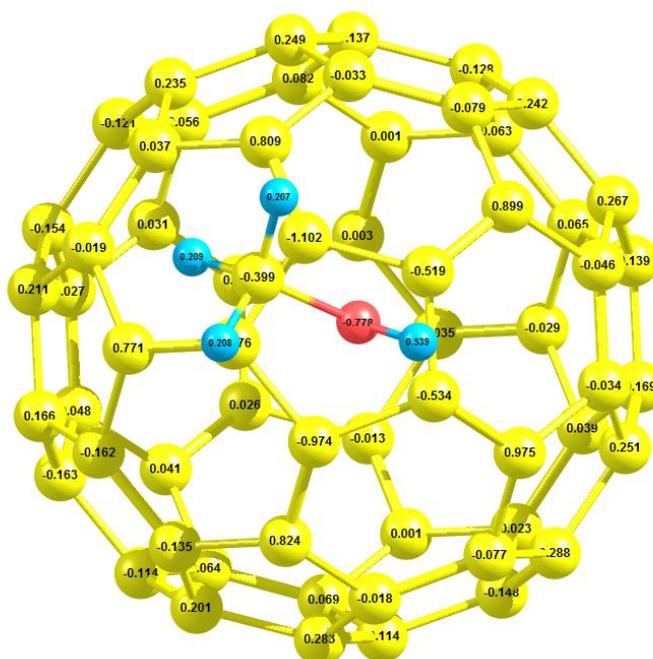


Figura 74: Resultado de cálculo DFT para um aglomerado [$C_{60}^+ + MeOH$]. A molécula de metanol encontra-se em primeiro plano e o fullereno imediatamente atrás. Os números indicam a carga líquida (em Coulombs) distribuída entre todos os átomos do sistema e advém de uma análise populacional de Mulliken [204].

Os resultados das energias de ligação obtidos através dos dois métodos são apresentados na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7: Resultados das energias de ligação obtidos pelos métodos MM2 e DFT para um aglomerado [$C_{60}^+ + MeOH$]

Método	Energia de ligação (meV)
MM2	820
DFT (wB97X-D/6-31+g(d))	340

Verifica-se que o método MM2 claramente superestima a energia de ligação para o sistema $[C_{60}^+ + MeOH]$. No entanto, isso já era, de certa forma, esperado, tanto por não levar em conta efeitos de estrutura eletrônica quanto pelo número de moléculas ser muito inferior àquele nos quais o MM2 se torna realmente poderoso. Além disso, apesar dos parâmetros MM2 estarem otimizados para metanol e etanol, pode-se dizer que podem ser melhorados para sistemas mistos de alcoóis/fulerenos (ver seção 2.2.6). Entretanto, apesar desta discrepância nos valores, os resultados conformacionais se mostraram bastante semelhantes, como é possível verificar na Figura 75.

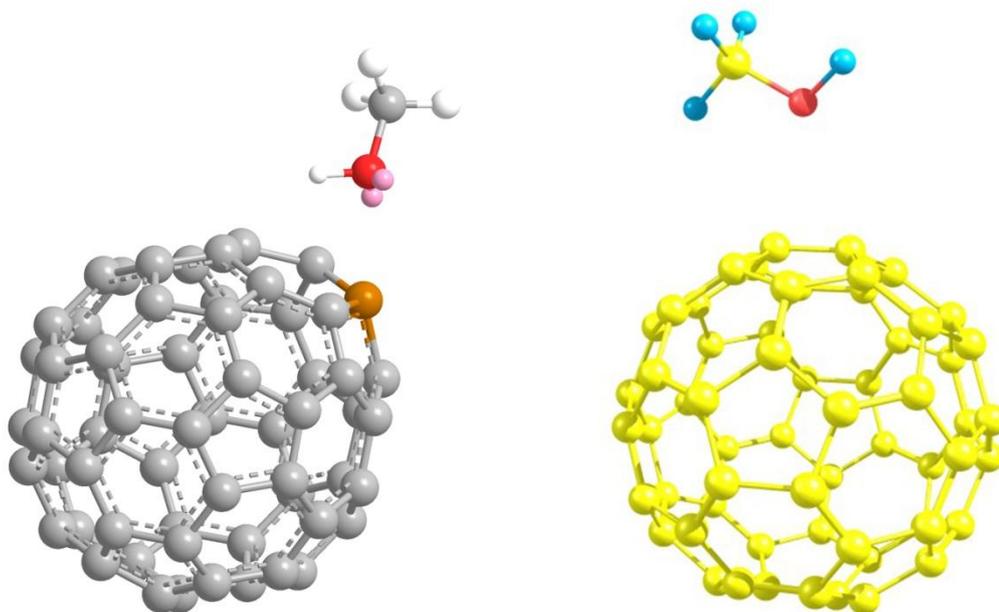


Figura 75: Comparação entre resultados conformacionais obtidos através dos métodos MM2 (à esq.) e DFT (wB97X-D/6-31+g(d) – à dir.). A localização da carga positiva no método MM2 é designada pelo átomo em castanho.

Naturalmente, a localização da carga no método MM2 causa uma deformação na estrutura do fulereno, que não é observada no DFT. Este fato também interfere no posicionamento do álcool com relação ao C_{60} que, para o MM2 tende a

apontar um dos pares solitários diretamente para o átomo portador da carga, fazendo com que o átomo de oxigênio se posicione em posição oblíqua com relação ao C_{60} , enquanto que no DFT a molécula alcoólica se posiciona perpendicularmente ao fulereno, já que a carga está distribuída entre todos os átomos ao invés de se localizar em apenas um. No entanto, a idéia de que as moléculas de álcool mudam sua orientação quando o C_{60} é o portador da carga positiva pode ser obtida tanto pela descrição MM2 quanto pela DFT. Assim, a comparação entre as conformações apresentada na Figura 75, ao invés de se colocar contra o MM2, valida seu uso, visto que os resultados, mesmo com um número de moléculas reduzido, se mostrou consistente, se comparado a um dos métodos computacionais mais atuais. De fato, tendo sido validado a partir do DFT, a grande vantagem do MM2 se reflete no tempo computacional para a obtenção dos dados, visto que nossos resultados para este sistema foram obtidos em questão de segundos e em um computador pessoal de configurações medianas, ao passo que o mesmo aglomerado utilizando DFT necessitou de um mês para convergir ao resultado final em uma workstation otimizada para cálculos pesados. Neste regime, então, o MM2 pode ser uma das escolhas viáveis, por apresentar vantagens que se sobressaem às limitações do método e por fornecer de maneira rápida e barata insights para a interpretação de dados experimentais.

De acordo com as simulações de DM conduzidas, a simples reorganização das moléculas alcoólicas próximas ao C_{60}^+ não é suficiente para levar à separação do aglomerado em duas partes, uma neutra, composta apenas de alcoóis, e outra carregada, composta por C_{60} e algumas moléculas alcoólicas, visto que ainda existem ligações de VDW entre os sítios CH_3 , para o caso do metanol e o restante do cluster, como é possível verificar na Figura 73: a interseção do círculo pontilhado com o

aglomerado alcoólico representa a interface na qual LH foram substituídas por ligações de VDW. Naturalmente há um enfraquecimento da estrutura neste local, mas as simulações apontam que deve existir algum outro fator responsável pelo rompimento definitivo.

É necessário existir, portanto, um excesso de energia responsável pelo rompimento das fracas ligações de VDW e separação das duas partes do aglomerado. *Clusters* mistos de C₆₀ e alcoóis se localizam no interior da gotícula de He superfluido e, portanto, do capítulo 3, tem-se que sua ionização se dá por meio de transferência ressonante de cargas por He⁺. Da Tabela 2 é possível ver que há, assim, injeção de, aproximadamente, 24,6 eV no sistema. O excesso de energia advém, portanto, da diferença entre os 24,6 eV injetados e a energia de ionização do dopante. A Tabela 8, a seguir, apresenta os valores de energias de ionização para as espécies utilizadas neste trabalho bem como o excesso energético após a ionização por He⁺.

Tabela 8: Energias de ionização para o metanol, etanol e C₆₀ e excesso energético com respeito à injeção de 24,6 eV no sistema.

Molécula	Energia de ionização (eV)	Referência	Excesso energético (eV)
CH ₃ OH	~ 10,9	[203]	~ 13,7
C ₂ H ₅ OH	~ 10,5	[203]	~ 14,1
C ₆₀	7,8	[202]	16,8

É possível ver, então, que há uma quantidade razoável de energia extra transferida ao aglomerado que pode ser responsável pela quebra das ligações de VDW. Naturalmente, não há nada que privilegie a ionização do C₆₀ em detrimento das moléculas alcoólicas. No entanto, como os espectros sugerem que o C₆₀ é a espécie

portadora de carga mais provável, visto que não foram observados aglomerados alcoólicos puros, pode-se supor que mesmo que um álcool seja primeiramente ionizado, um mecanismo de transferência de carga a realoca no C₆₀.

Pode-se supor, também, que o aglomerado ionizado consegue absorver os 24,6 eV injetados se toda a rede de LH for mantida. Todavia, assim que uma parte das LH é substituída por ligações de VDW não é mais possível sustentar a estabilidade e o aglomerado se divide. Ainda, como os espectros apresentam uma molécula de água para aglomerados contendo metanol e até duas para aqueles contendo etanol, pode-se supor que estes canais são provenientes de ionizações primárias da parte alcoólica do aglomerado, composta por uma quantidade grande de monômeros, que realiza uma ou duas iterações da reação nas imediações dos C₆₀ e que, quando a carga é transferida ao fulereno, leva consigo também as moléculas de água. Essa interpretação é condizente com o fato de que, para aglomerados puros, moléculas de água só começam a ser observadas a partir de sete monômeros, para o caso do metanol, por exemplo. Com a adição de C₆₀ é possível observar até mesmo uma molécula do álcool acompanhada por uma água, embora este fato não indique que a reação de desidratação ocorre para número reduzido de monômeros.

A Figura 76 mostra um possível canal para ionizações primárias da parte contendo fulereno. As moléculas alcoólicas mais próximas à carga tendem a desfazer as LH gerando uma região de instabilidade estrutural que não suporta o excesso de energia injetado no aglomerado. Por sua vez, a Figura 77 apresenta um possível processo que se inicia com a ionização de uma molécula alcoólica. A principal diferença é que reações de desidratação podem ocorrer até que a carga seja transferida para o fulereno, fazendo com que seja possível que moléculas de água sejam levadas juntamente com a parte carregada rumo ao detector.

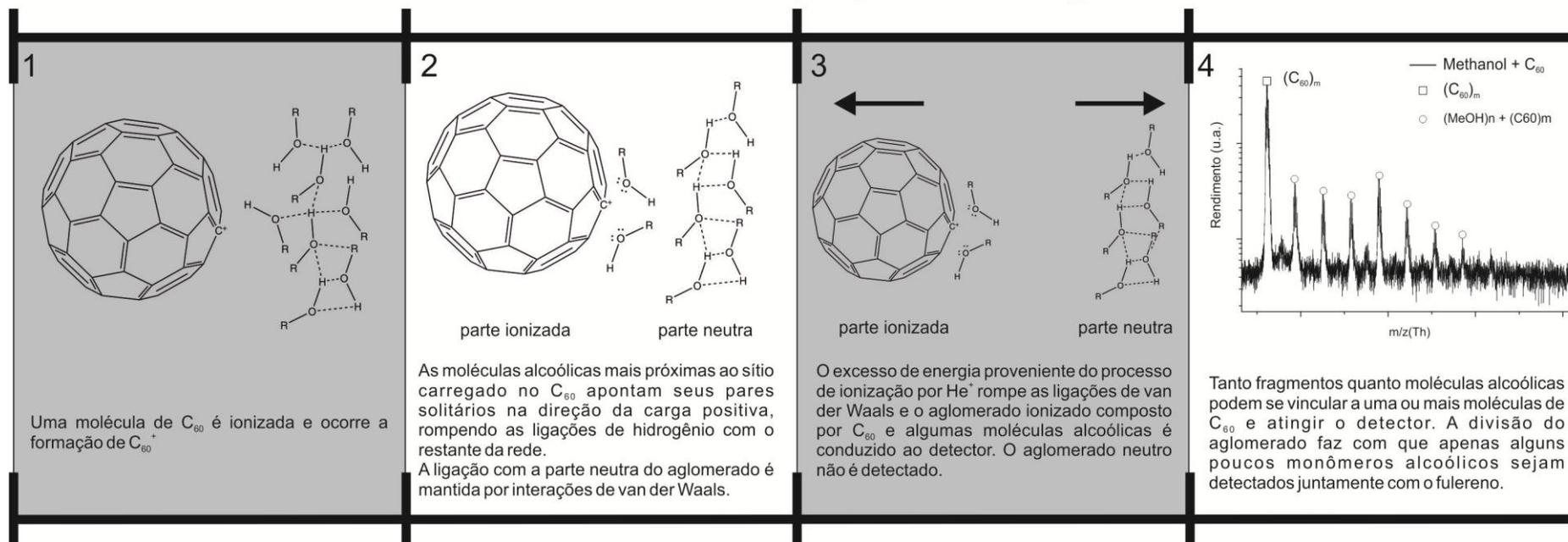
Processo 1: ionização primária do C_{60} 

Figura 76: Diagrama esquemático de um dos possíveis processos subsequentes à ionização ocorrendo primeiramente em uma molécula de C_{60} em um aglomerado misto de fullerenos e alcoóis. A figura apresenta somente uma molécula do fullereno, mas a idéia se estende, naturalmente, a aglomerados contendo mais monômeros de C_{60} . Fonte: elaborada pelo autor.

Processo 2: ionização primária da parte alcoólica do aglomerado

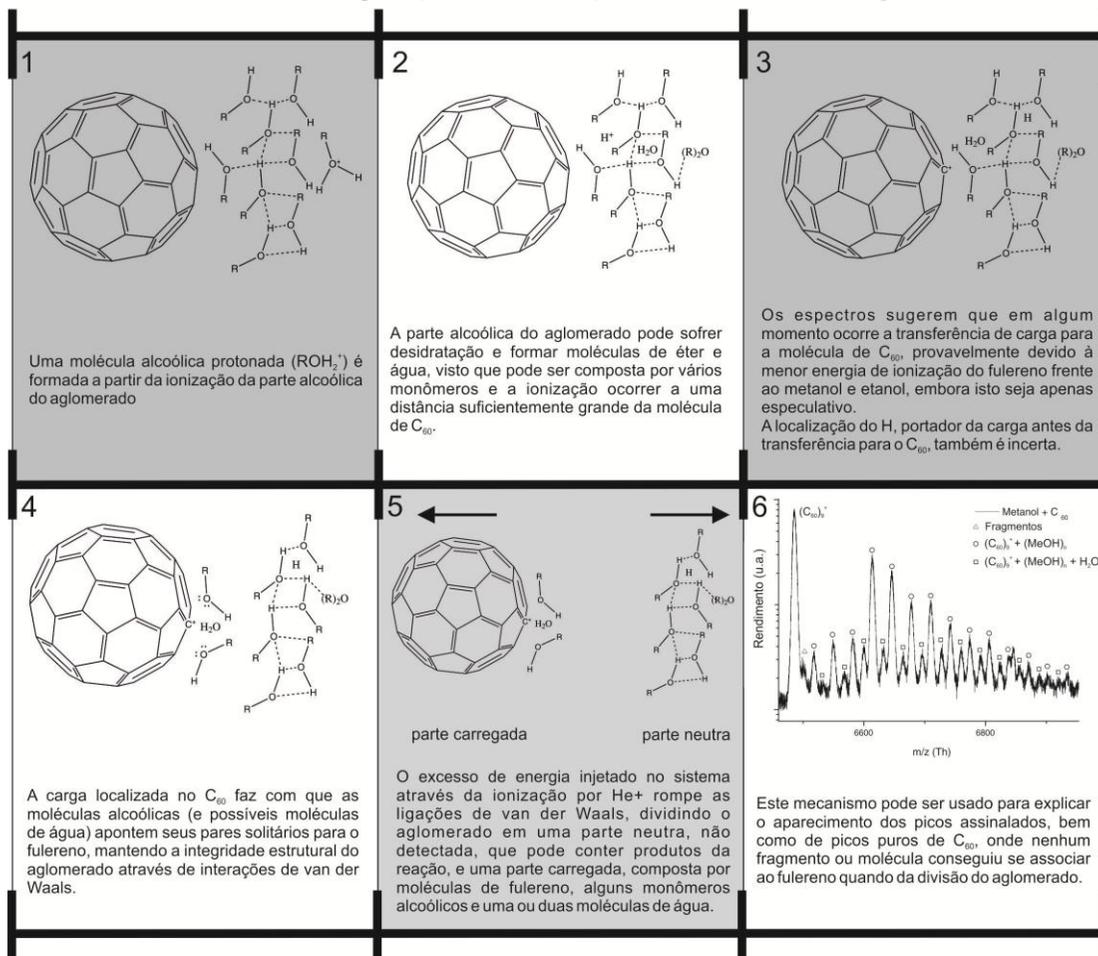


Figura 77: Um dos possíveis processos subseqüentes à ionização ocorrendo primeiramente em uma molécula alcoólica de um aglomerado misto de fullerenos e alcoóis. É apresentado um espectro para uma amostra de metanol e C_{60} a título de ilustração, sendo o resultado para o etanol equivalente. Fonte: elaborada pelo autor.

Parece-nos, também, plausível, que a estrutura de anéis formada pelas LH desempenha um papel importante nos processos observados. Verifica-se no espectro que a adição de mais monômeros de C_{60} suprime os canais com 1, 2 e 3 alcoóis a eles ligados, enquanto potencializa os canais com 4 e 5 moléculas, como mostrado anteriormente e agora, em mais detalhes, na Figura 78 para o metanol e na Figura 79 para o etanol. Tal comportamento provavelmente se relaciona, entre outros fatores, à rede de LH em forma de anéis que, na presença de C_{60} , aparenta ser mais estável com 4 ou 5 componentes, e, então, permanece ligada ao redor da carga. Tal suposição sugere, portanto, que, quando da divisão do *cluster*, é mais provável que anéis inteiros do aglomerado alcoólico permaneçam associados às moléculas de C_{60} que apenas um, dois ou três monômeros.

Uma visão geral do comportamento dos canais $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_n]$ e $[(C_{60})_m^+ + (EtOH)_n]$ para $1 \leq n \leq 9$ a partir do aumento gradual de m , está apresentada em dois gráficos – um para cada álcool – que descrevem a intensidade do sinal para um mesmo número de moléculas de álcool (n) a partir da variação unitária da quantidade de moléculas de C_{60} (m). Estes gráficos são apresentados na Figura 80, para o metanol, e na Figura 81 para o etanol.

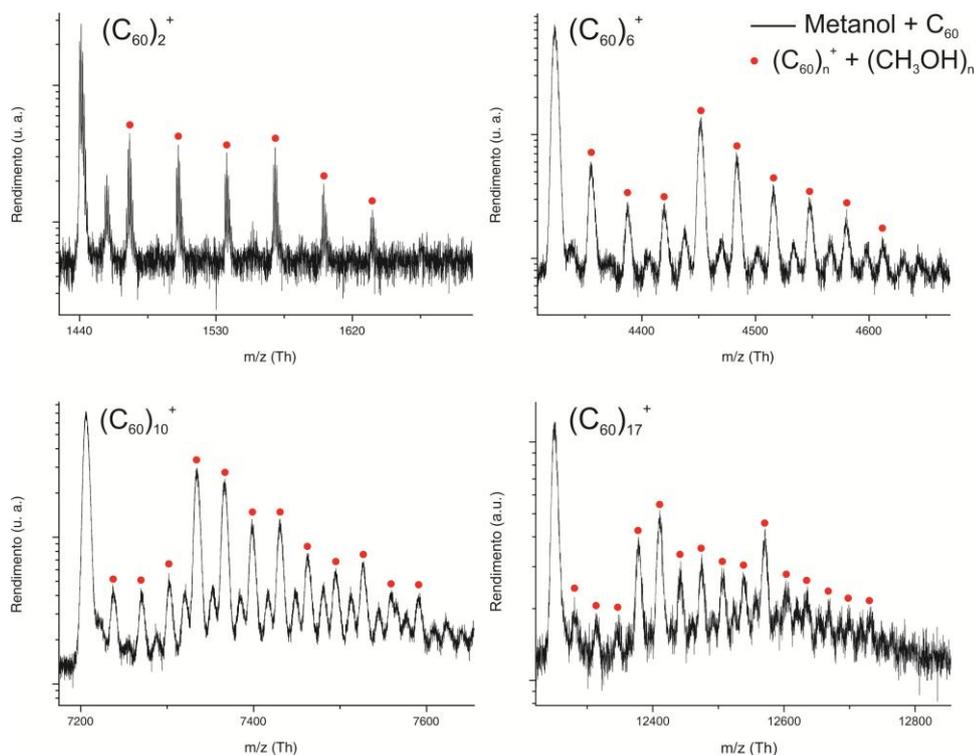


Figura 78: Partes do espectro de C_{60} e metanol evidenciando a supressão dos canais $n = 1, 2$ e 3 e potencialização dos canais $n = 4$ e 5 para aglomerados do tipo $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_n]$ com o aumento de m .

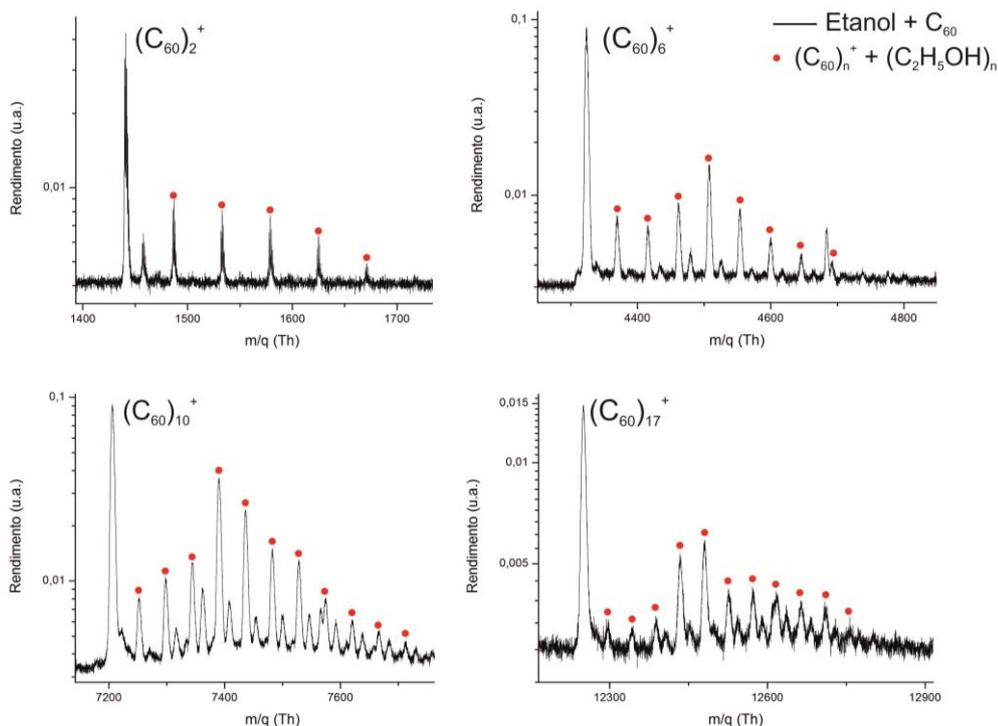


Figura 79: Partes do espectro de C_{60} e etanol evidenciando a supressão dos canais $n = 1, 2$ e 3 e potencialização dos canais $n = 4$ e 5 para aglomerados do tipo $[(C_{60})_m^+ + (EtOH)_n]$ com o aumento de m .

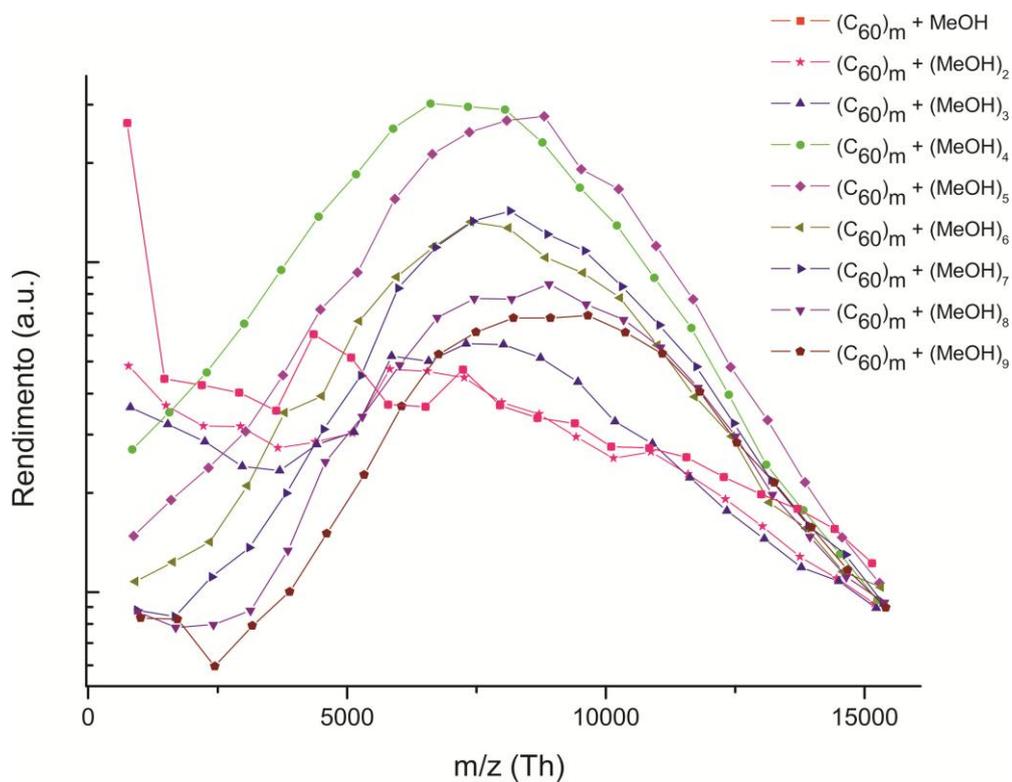


Figura 80: Intensidades de sinais de aglomerados contendo número fixo de moléculas de metanol, variando a quantidade de C_{60} .

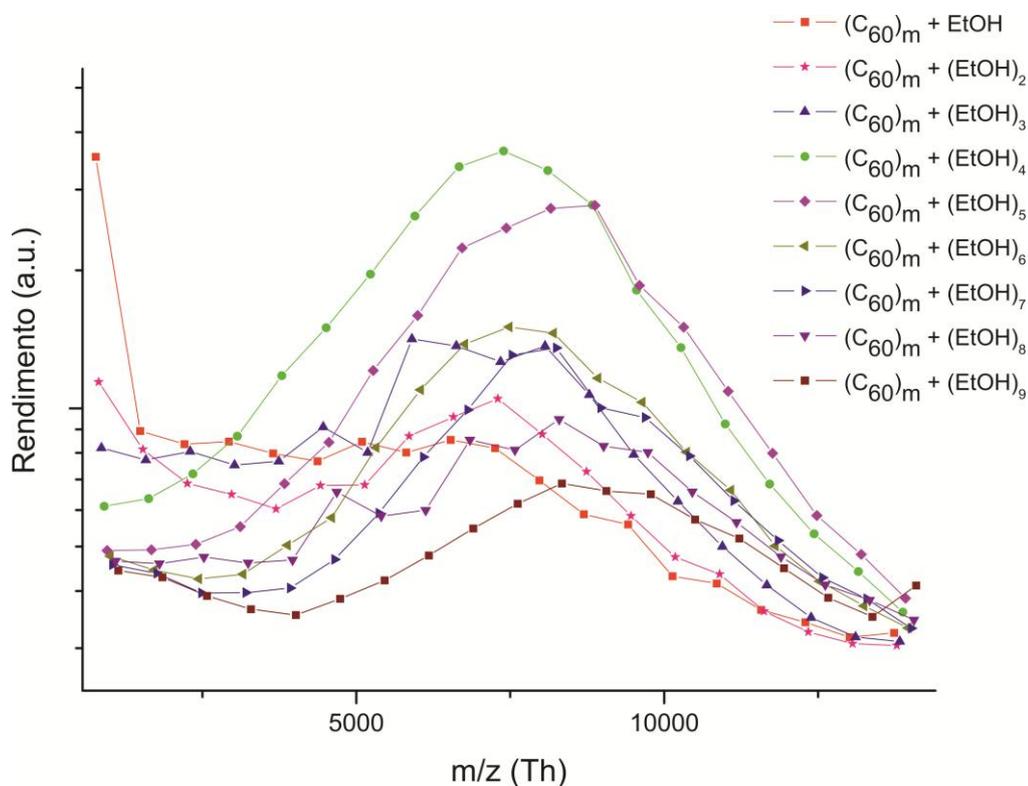


Figura 81: Intensidades de sinais de aglomerados contendo número fixo de moléculas de etanol, variando a quantidade de C_{60} .

Nas figuras anteriores, as linhas formadas por cada símbolo representam a intensidade dos picos com uma quantidade fixa de alcoóis. Cada símbolo, portanto, representa uma quantidade diferente de moléculas de C_{60} compondo a gotícula, variando entre 1 e 21 para o metanol e 1 a 19 para o etanol. É possível notar a queda evidente de intensidade para aglomerados com apenas uma molécula de álcool (representados pelos quadrados nas figuras anteriores) já a partir da adição da segunda molécula de fulereno. Nota-se, também, que os aglomerados contendo quatro monômeros alcoólicos se tornam os mais abundantes a partir de $m = 3$, para o metanol, e $m = 4$, para o etanol. Este aglomerado é verificado o mais abundante até $m = 11$. Para $m = 12$ a configuração com 5 monômeros alcoólicos se mostra mais abundante, mas sem haver uma queda significativa na intensidade do sinal referente a quatro alcoóis.

Nota-se que o efeito da diminuição dos canais $[(C_{60})_m + (ROH)_n]$ para $1 \leq n \leq 3$ só se torna realmente pronunciado com a adição de mais moléculas de fulereno e, por isso, o efeito de formação de anéis, por si só, não é suficiente para explicar o espectro. Assim, procurou-se entender as conseqüências da adição de moléculas de fulereno no sistema. Percebeu-se, então, que a disposição de vários monômeros de C_{60} em uma gotícula forma interstícios entre estas moléculas que podem ser preenchidos por alcoóis. Como apresentado na Figura 65, uma molécula neutra de C_{60} tende a capturar um átomo de hidrogênio do sítio OH de um álcool em um pentágono ou hexágono. A adição de fulerenos aumenta, sem dúvida a disponibilidade destes sítios “ancoradores” e, se um anel alcoólico é atraído pela carga positiva, ele pode, em tese, usufruir desta ancoragem. Em um interstício, onde pode-se formar um “sanduíche” entre uma molécula alcoólica e duas moléculas de C_{60} , o álcool está ainda mais susceptível à “captura”. No entanto, sugerir que existam anéis moleculares

automaticamente prejudica a proposição de ancoragem em moléculas de fulereno, visto que os átomos de hidrogênio estão “ocupados” realizando LH’s entre si para formar os anéis. Assim, é razoável supor que, para se ancorarem, deveriam romper a rede de LH’s. Todavia, segundo Linus Pauling, o valor de eletronegatividade de um átomo de hidrogênio é 2,20, ao passo que para um átomo de carbono é 2,55, que resulta em uma diferença de 0,35 e, apesar de uma ligação C–H ser tratada rotineiramente como apolar, é claro que existe uma diferença, ainda que pequena, de eletronegatividade. Isso faz com que os H’s dos radicais CH₃ possam ser considerados também como potenciais “âncoras” a se fixarem nos hexágonos e pentágonos que são disponibilizados em maior quantidade à medida que o número de C₆₀ aumenta. Âncoras mais fracas, é verdade, mas possivelmente em quantidade suficiente.

Para colocar esta proposta à prova foram conduzidas, mais uma vez, minimizações MM2 cujos resultados conformacionais podem ser vistos na Figura 82. As minimizações sugerem que nem todas as vezes as moléculas alcoólicas podem permanecer ligadas formando um anel fechado: os anéis podem ser desfeitos e as extremidades, compostas por átomos de hidrogênio de um sítio OH podem se ancorar em um C₆₀ para compensar o rompimento da LH. Por sua vez a parte central do outrora anel busca o sítio carregado positivamente, com seus átomos de hidrogênio apontando seus pares solitários para a carga, como descrito anteriormente. E ainda, átomos de hidrogênio de sítios CH₃ ou CH₂ podem buscar, também por interações de VDW, hexágonos ou pentágonos de moléculas neutras de C₆₀. Portanto, de acordo com as simulações computacionais, mesmo que o excesso de energia seja tal que o anel possa ser desfeito após a divisão do aglomerado original, a grande oferta de sítios ancoradores dificulta o escape de monômeros, mantendo o número de

moléculas alcoólicas no aglomerado em torno de quatro ou cinco até a chegada ao detector.

Dessa forma, para explicar a diminuição dos canais $1 \leq n \leq 3$ e potencialização dos canais $n = 4, 5$, recorre-se a uma superposição de efeitos: primeiro, um anel molecular alcoólico se forma ao redor do sítio carregado de uma molécula de C_{60} por reorientação molecular e pela substituição das LH entre ele e o restante do aglomerado por ligações de VDW. O excesso de energia proveniente do processo de ionização, então, rompe as ligações de VDW dando origem a um aglomerado alcoólico neutro (e que pode, também, conter produtos de reações de desidratação alcoólica) e um aglomerado composto por monômeros de C_{60} e o anel molecular previamente citado. Finalmente, a ancoragem de átomos de hidrogênio em hexágonos ou pentágonos de moléculas de C_{60} juntamente com a atração gerada pela carga positiva garante que monômeros alcoólicos não consigam se desprender do aglomerado até a detecção, assegurando estabilidade aos mesmos. A dependência com o número de moléculas de fulerenos pode ser explicada como responsável pela maior oferta de sítios ancoradores à medida que o número de moléculas de C_{60} cresce. Maior oferta destes sítios aumenta a probabilidade de captura e ainda, mesmo que algum monômero consiga se desprender, poderá ser recapturado caso haja uma quantidade suficientemente grande de tais sítios.

De fato, a mudança no canal de maior intensidade verificada a partir de doze moléculas de fulereno (Figura 80 e Figura 81) também pode ser explicada pelos argumentos anteriores, visto que a partir de doze moléculas a configuração espacial dos C_{60} pode ser tal que a perda do monômero que geraria o cluster contendo apenas quatro alcoóis (o mais abundante com quantidades menores de C_{60}) se torna mais

difícil, possivelmente por uma recaptura de um álcool ejetado ou até mesmo a ancoragem em mais pontos.

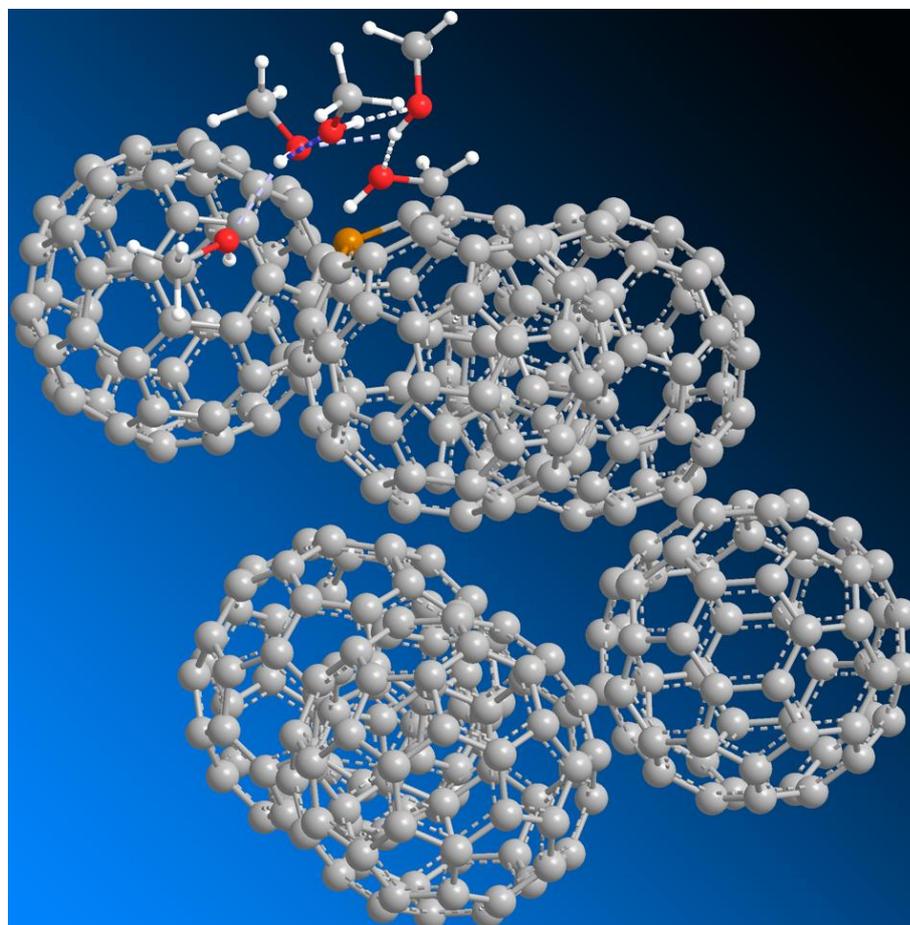


Figura 82: Aglomerado misto de metanóis e C_{60} com cinco moléculas do álcool e seis de fulereno. É possível ver que o anel molecular alcoólico está aberto e suas extremidades estão ancoradas em regiões neutras dos fulerenos. O centro da estrutura alcoólica, que ainda mantém uma configuração anelar com três membros, procura a carga positiva. É possível ver, ainda, de acordo com a disposição espacial das moléculas (sobretudo em uma das extremidades abertas do anel), que os átomos de hidrogênio dos radicais CH_3 também buscam ancoragem por intermédio de interações de VDW em hexágonos ou pentágonos das moléculas de C_{60} .

É, ainda, evidente, no espectro com metanóis, um aumento de sinal do canal $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_{10}]$ para $m \geq 10$, embora este número mágico não seja detectado no espectro do etanol como mostra a Figura 83. Uma análise preliminar pode sugerir que um aglomerado maior, contendo dez moléculas de metanol, está atingindo o detector juntamente com as moléculas de fulereno. Entretanto, tal suposição nos parece pouco

provável após a extensa análise conduzida a respeito da estabilidade dos arranjos moleculares no que tange às ligações de hidrogênio e também aos efeitos intersticiais dos aglomerados de fulereno. Da Figura 80 é possível ver que o canal $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_5]$ atinge sua intensidade máxima para $m = 12$, tornando-se o canal mais abundante. Para $m = 10$ e 11 as intensidades são próximas ao máximo.

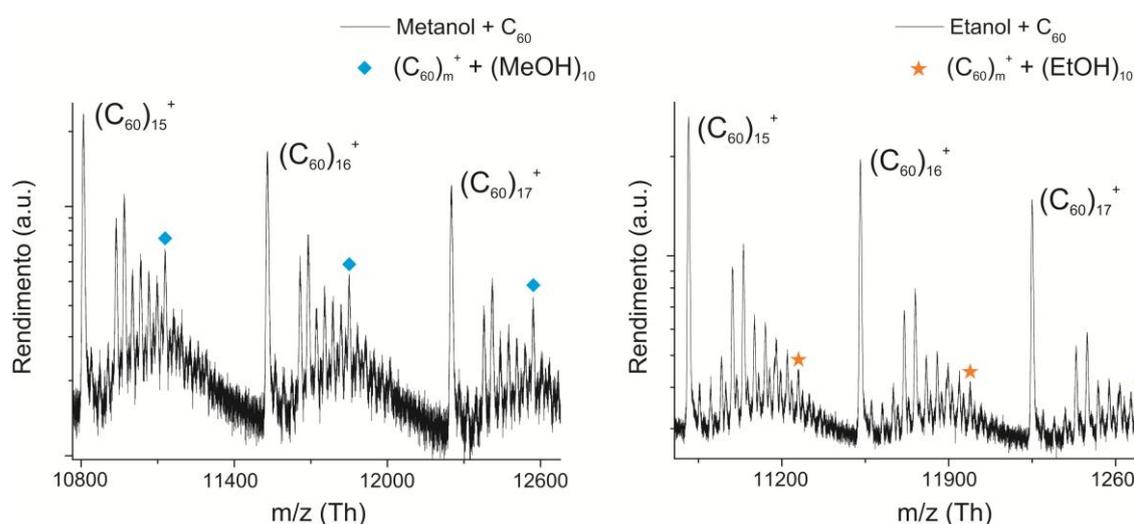
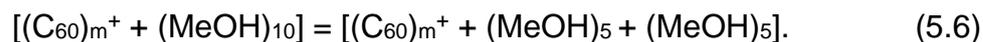


Figura 83: Seções dos espectros de metanol + C_{60} e etanol + C_{60} evidenciando os canais $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_{10}]$ (losango) e $[(C_{60})_m^+ + (EtOH)_{10}]$ (estrela) para $15 \leq m \leq 17$. Observa-se um número mágico para o espectro do metanol.

Parece-nos, então, razoável propor que uma superposição dos efeitos intersticiais e de máxima abundância estão ocorrendo: os picos $[(C_{60})_m^+ + (MeOH)_{10}]$ não são, portanto, um aglomerado alcoólico composto por dez moléculas atingindo o detector juntamente com uma gotícula de C_{60} , mas sim dois anéis de metanóis compostos por cinco moléculas que conseguiram se manter na parte carregada quando da divisão do aglomerado, capturados provavelmente em dois interstícios diferentes do aglomerado de moléculas de fulereno. De forma rigorosa, tem-se, portanto:



Como mostra a seção de um dos espectros obtidos apresentada na Figura 69, foi verificada a presença de água 18 Th acima de cada pico contendo C_{60} e metanol e, de acordo com a Figura 72, 18 e 36 Th acima dos picos mistos de C_{60} e etanol, o que sugere a ocorrência de reações de desidratação alcoólica. Foram apresentadas, anteriormente, evidências da localização final da carga em uma molécula de C_{60} , o que leva a crer na impossibilidade de que este tipo de reação ocorra, pois é necessário um próton para que ela se inicie. No entanto, deve-se ter em mente que a carga positiva, ao ser transferida de átomo a átomo na gotícula de He, logo após a ionização, pode atingir o aglomerado “fulereno + alcoóis” em qualquer sítio, o que significa que existe a possibilidade de a carga atingir um álcool, fragmentando-o e disponibilizando um próton, que dá início à reação. Após um determinado número de reações o C_{60} eventualmente toma a carga para si, conseguindo capturar uma ou duas moléculas de água, que, ao fazer(em) parte da rede de LH também consegue(m) atingir o detector juntamente com o aglomerado de C_{60} e alcoóis.

O fato de apenas uma ou duas moléculas de água serem vistas no espectro pode induzir à conclusão de que a adição de moléculas de fulereno de alguma forma neutraliza as reações de desidratação, ao “roubar” o próton do sistema, onde age como catalisador. No entanto, é importante lembrar que, segundo nossa interpretação, existe um momento onde ocorre a divisão do aglomerado original em uma parte neutra e outra carregada, de modo que, apesar de correta a afirmativa de que, ao ser carregado, o C_{60} elimina o catalisador do meio, também é verdade que, sendo a parte

alcoólica ionizada pelo He^+ , várias rodadas de reações podem ocorrer até que a carga consiga ser capturada pelo C_{60} . Como apenas uma ou duas moléculas de água puderam ser detectadas, é possível supor que o restante das moléculas de H_2O , referente a outras reações, permaneceu unido à parte neutra do aglomerado, que não é detectada. É possível que a(s) última(s) reação(ões) aconteça(m) próximo à interface álcool-fulereno, permitindo que uma ou duas moléculas de água integrem o anel molecular que se associa à parte carregada, enquanto que as moléculas referentes a rodadas anteriores sejam solvatadas pelos alcoóis restantes, impedindo, assim, sua transferência para junto dos C_{60} . Portanto, é possível afirmar que a adição de C_{60} constitui uma possível barreira à realização da reação de desidratação, porém não é possível precisar um número máximo de iterações permitidas quando na presença do fulereno.

5.2.2.2 Aglomerados mistos duplamente carregados

O trabalho de Javahery e cols. [205], que estudaram reações químicas de cátions de fulereno com água, alcoóis e éteres em fase gasosa apresenta resultados que verificam que o monocátion (C_{60}^+) é inerte para estas três espécies. Entretanto, este grupo verificou reações entre o cátion C_{60}^{2+} e as espécies estudadas. O mecanismo de reação por ele proposto é descrito como uma adição nucleofílica, como apresentado na Figura 84. Apesar de detectarmos C_{60}^{2+} em nosso experimento, como mostra a Figura 85 para o metanol e a Figura 86 para o etanol, nenhum indício de reação foi verificado em nossos espectros, já que a espécie duplamente carregada aparece predominantemente sozinha, sem nenhum fragmento, radical, ligante ou grupo substituinte associado a ela.

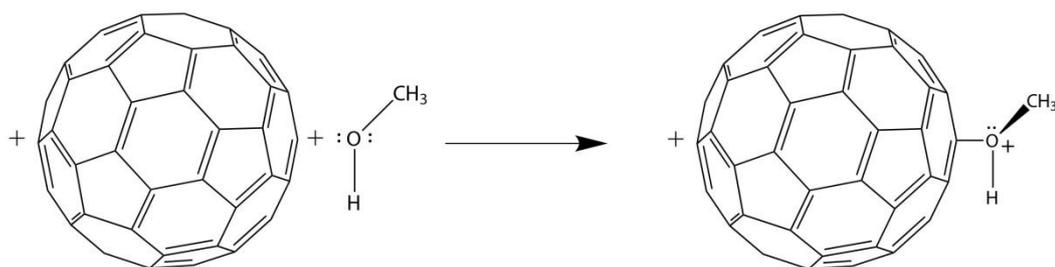


Figura 84: Adição nucleofílica de uma molécula de metanol a uma molécula de C_{60} duplamente carregada positivamente, de acordo com o mecanismo proposto por Javahery [205].

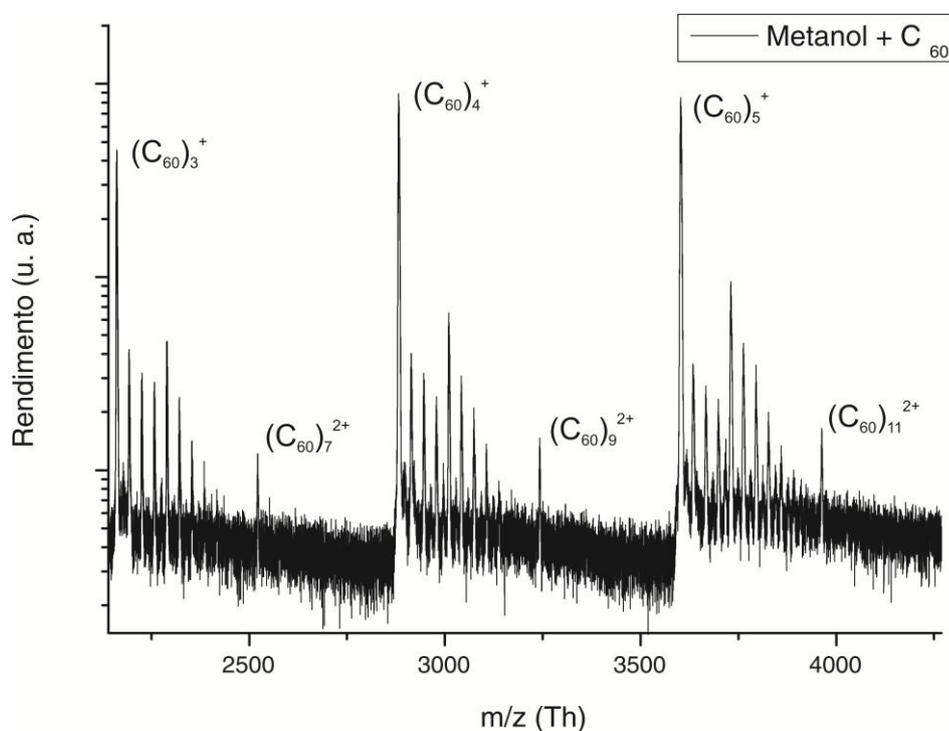


Figura 85: Detecção de íons C_{60}^{2+} . Não há evidências de reações de adição nucleofílica, já que não foram observadas massas adicionais.

Naturalmente, os picos marcados como $(C_{60})_n^+$ apresentam uma contribuição do íon duplamente carregado. No entanto, é pouco provável que exista uma regra que favoreça a adição nucleofílica para n par em $(C_{60})_n^{2+}$ e a suprima totalmente para n ímpar. Assim, é razoável admitir que a reação não ocorre para os íons duplamente carregados, independente da quantidade de monômeros de C_{60} .

Naturalmente, existe a possibilidade de que aglomerados duplamente carregados sejam compostos por duas moléculas de C_{60} com uma carga positiva cada uma, o que resultaria no caso inerte mencionado anteriormente. Entretanto, os espectros de massa obtidos neste trabalho não nos permitem comprovar tal suposição, sendo apenas uma conjectura.

Como não nos foi possível comprovar a localização exata das cargas, decidiu-se estudar, também, a hipótese de existir realmente uma molécula de C_{60}^{2+} no aglomerado e as possíveis razões da supressão deste suposto canal de reação. Pode-se notar, pelo mecanismo proposto por Javahery, que a reação ocorre quando um dos pares solitários do oxigênio forma uma ligação covalente com um carbono portador da carga positiva. Disso conclui-se que há a necessidade de que o par se encontre a uma distância que propicie a formação da ligação e que a molécula esteja com seu par solitário alinhado ao C^+ .

De fato, nossas simulações mostraram que a disposição espacial de uma molécula de metanol em contato com um C_{60} neutro é diferente daquela verificada para C_{60}^+ ou C_{60}^{2+} : para o sistema neutro o hidrogênio do grupo OH tende a se “ancorar” em um dos hexágonos, conforme evidencia a Figura 65 (a). A presença de carga, no entanto, faz com que um dos pares solitários do oxigênio seja atraído, promovendo uma reorientação na molécula, mas conservando a tendência do hidrogênio em se posicionar no centro de um hexágono (Figura 75), devido a interações de VDW. Em fase gasosa esse reposicionamento é possível, pois, em princípio, as moléculas têm total liberdade de movimento até que a posição ótima para o estabelecimento de uma ligação covalente seja atingida. Entretanto, ao participar de um anel de LH, as moléculas de alcoóis não estão tão livres quanto em fase gasosa.

Devido à movimentação das moléculas de alcoóis estar restrita pelas LH os pares solitários podem não conseguir atingir as proximidades da carga, suprimindo o canal de adição nucleofílica. Nossas simulações evidenciam este argumento ao mostrar que há uma competição entre as LH e a atração sofrida pelo par solitário, que pode impedir que uma das moléculas alcoólicas alinhe seu par ao C^+ , como mostra a comparação entre simulações para aglomerados de diferentes tamanhos apresentados na Figura 87.

O argumento anterior é capaz de justificar a supressão do canal de reação, mas não diz nada a respeito da não observação de aglomerados mistos de alcoóis e fulerenos duplamente carregados. Sobre esta questão é possível especular dizendo que ao se ionizar duplamente uma molécula de C_{60} supõe-se que a mesma deve absorver uma grande quantidade de energia. Este excesso energético concentrado em apenas uma molécula pode, então, ser responsável pela ejeção de um sub-aglomerado duplamente ionizado puro de fulerenos, sem que as moléculas alcoólicas consigam ou até tenham tempo de se associar a ele, resultando, portanto nos picos observados na Figura 85 para o metanol e na Figura 86 para o etanol. Ainda no campo das especulações, pode-se atribuir os picos duplamente carregados a um processo de ionização por He^+ em um sítio do aglomerado misto original que contenha apenas fulerenos, visto que a parte alcoólica, com sua rede de LH, não está presente para absorver o excesso de energia, tanto pela absorção energética pela rede quanto pela realização de reações químicas. A quantidade de energia proveniente da ionização (24,6 eV - Tabela 2), portanto, pode ser capaz de ionizar duplamente uma molécula de C_{60} e também provocar o processo de divisão do aglomerado original de forma mais violenta.

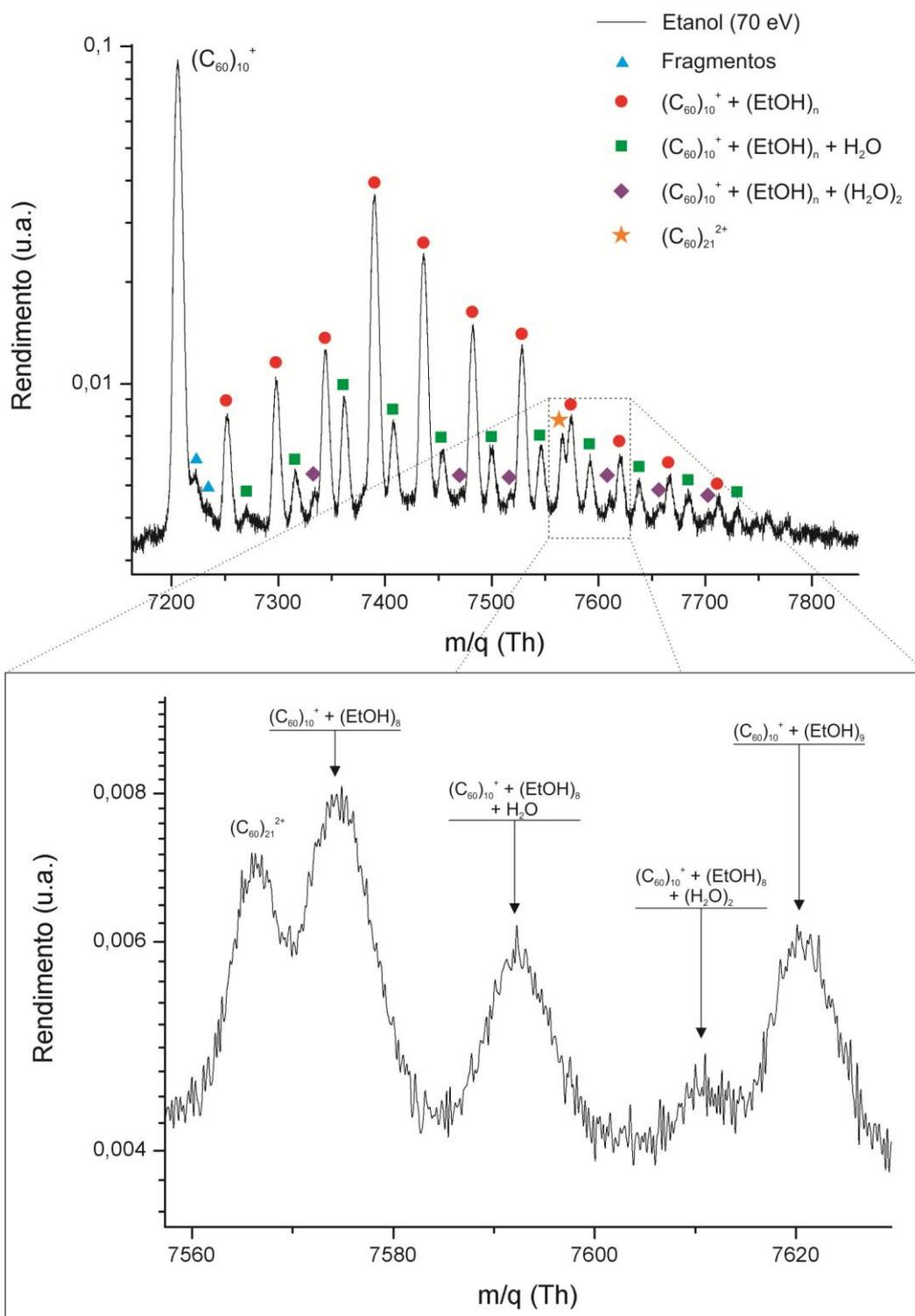


Figura 86: Evidência de que aglomerados mistos de etanol e C_{60} duplamente carregados não foram detectados. A seção do espectro mostra que não é possível identificar sinal 46 Th acima do pico $(C_{60})_{21}^{2+}$. O mesmo acontece em toda a extensão do espectro, indicando que os picos duplamente carregados são compostos puramente por moléculas de fulereno.

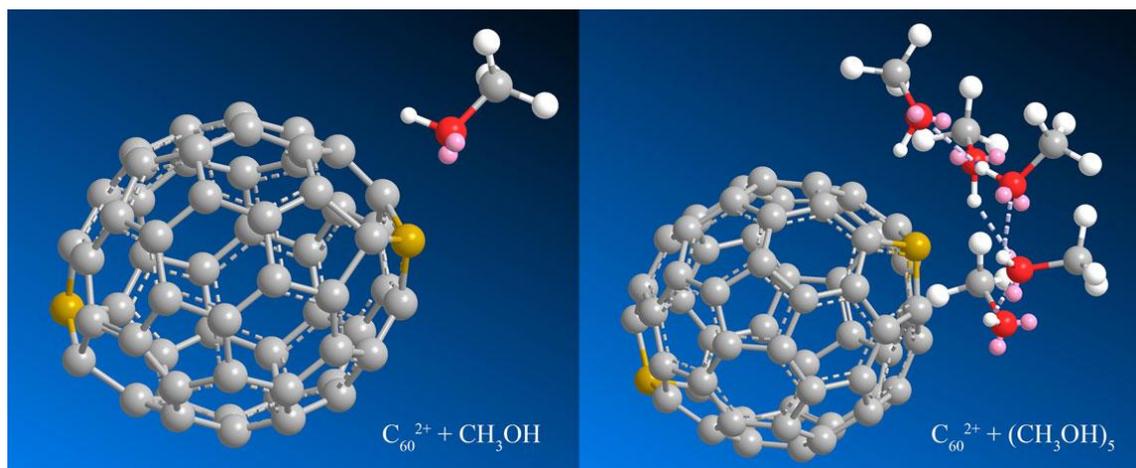


Figura 87: Comparação entre as disposições espaciais menos energéticas para aglomerados de metanol compostos por uma e cinco unidades na superfície de uma molécula de fulereno duplamente carregada. A localização das cargas positivas está representada pela cor castanha. À esquerda fica evidente que o par solitário (na cor rosa) é atraído por um dos carbonos C^+ , enquanto o hidrogênio do grupo "OH" se encontra no centro de um hexágono. À direita pode-se verificar que as ligações de hidrogênio do aglomerado impedem que alguma molécula de metanol sofra um torque para atingir a posição anteriormente citada, o que resulta na supressão do canal de adição nucleofílica.

VI. Conclusão

6 CONCLUSÃO

Foram realizadas, neste trabalho, investigações de aglomerados puros ionizados de metanol e etanol contendo até 100 monômeros, bem como de aglomerados mistos destes alcoóis com C₆₀ via espectrometria de massa. Os aglomerados formados imediatamente antes do processo de ionização apresentavam temperatura de aproximadamente 0,4 K como resultado de captura por aglomerados de He superfluido. Adicionalmente, foram conduzidas investigações conformacionais dos complexos mencionados através de simulações computacionais de mecânica molecular utilizando o campo de forças MM2. Para a compreensão da evolução temporal dos sistemas foram realizadas simulações de dinâmica molecular através do algoritmo de Beeman.

Com respeito aos aglomerados puros, espécies protonadas foram observadas como dominantes nos espectros, com pouca contribuição das espécies pai e desprotonada. A partir de sete monômeros foram encontradas evidências de reações de desidratação – intermolecular para o metanol e inter e intramolecular para o etanol – com produção de moléculas de água e éteres dimetílico e dietílico (ou ainda, eteno). Com exceção da água, observou-se que os produtos tendem a ser ejetados do *cluster*. Verificou-se que o próton disponível nos aglomerados protonados desempenha papel fundamental na reação e pode atuar como catalisador, dando início a várias rodadas de reação. Constatou-se, ainda, a partir das simulações, que as moléculas de água são solvatadas pelos alcoóis, enquanto os éteres e o eteno tendem a se localizar em regiões superficiais da gotícula. Esta disposição espacial em conjunto com a dinâmica do aglomerado – que detém excesso de energia proveniente do processo de ionização por He⁺ – resulta na perda das moléculas de éteres e eteno.

Os aglomerados mistos de alcoóis e C_{60} apresentaram significativas diferenças com respeito aos *clusters* puros. Foram observados somente aglomerados puros de C_{60} e aqueles onde ocorre a associação “álcool + C_{60} ”, não sendo detectadas gotículas alcoólicas puras. O número de monômeros alcoólicos associados ao C_{60} se mostrou bastante reduzido, até 16 para o metanol e até 15 para o etanol. Foram observadas moléculas de água. No entanto, apesar de seu sinal se iniciar a partir de sete monômeros alcoólicos para aglomerados puros, detectou-se esta molécula em conjunto com quantidades menores de monômeros para aglomerados mistos. Foram encontradas evidências de que, no momento da detecção, o C_{60} é a espécie efetivamente carregada no aglomerado, o que pode ser, devido à subtração da carga do meio alcoólico, a causa da interrupção dos processos recorrentes de reação. Foram constatados, ainda, indícios de que a localização da carga no C_{60} também contribui para um enfraquecimento estrutural da gotícula, causando, juntamente com o excesso energético proveniente do processo de ionização por He^+ , sua divisão, onde apenas um número reduzido de moléculas alcoólicas permanece junto ao C_{60} portador da carga.

A supressão dos canais $[(C_{60})_m^+ + (ROH)_n]$ para $1 \leq n \leq 3$ com relação a $n = 4, 5$ foi atribuída à maior disponibilidade de interstícios intermoleculares e sítios ancoradores com o aumento do número de moléculas de C_{60} , somada à maior chance de um anel alcoólico formado por 4 ou 5 membros se manter unido ao aglomerado de fulerenos.

Os canais duplamente carregados detectados se caracterizaram por aglomerados puros de fulerenos, não tendo sido observadas associações com moléculas alcoólicas. O excesso energético pode ser o responsável pela ejeção súbita

de um sub-aglomerado $[(C_{60})_n^{2+}]$, sem que as moléculas alcoólicas tenham condições de se associar a ele.

Apesar de desvios da curva de Arrhenius não serem incomuns, ou seja, apesar de ser sabido que reações a baixíssimas temperaturas podem ocorrer, não são um tópico de estudo freqüente, devido à falta de parâmetros teóricos, dificuldades experimentais para a obtenção das condições corretas e até mesmo pela dificuldade de aplicações práticas, visto que tais condições não são observadas naturalmente em nosso planeta. Portanto, não há na literatura grande quantidade de estudos envolvendo reações químicas a baixíssimas temperaturas. Assim, a detecção, neste trabalho, de reações em condições de temperatura tão extremas se mostra de grande valia para a compreensão de processos de formação molecular em regiões de formação estelares, visto que as condições do experimento podem ser consideradas similares a algumas regiões do MI e, portanto, os canais de reação propostos neste trabalho podem se caracterizar por rotas de síntese das moléculas observadas. É importante notar que, à exceção do éter dietílico, todas as moléculas estudadas, incluindo os produtos das reações, já foram detectadas no MI.

Naturalmente, como no caso da molécula de água, por exemplo, não é nossa pretensão explicar todas as abundâncias relativas pelos processos aqui descritos, embora possam, perfeitamente, contribuir para uma parcela da abundância observada. Nos parece sensato afirmar que apenas uma rota de síntese não pode ser responsável por descrever os processos que ocorrem em todas as regiões do MI já estudadas, mesmo porquê, para a molécula de água, existem outras rotas de reação propostas, inclusive mais simples. No entanto, a rota apresentada pode ser responsável por produzir moléculas de água em regiões onde os reagentes necessários para as outras rotas, como o H_2 , por exemplo, são menos abundantes.

Esta conclusão pode, também, auxiliar futuros trabalhos ao mostrar que não necessariamente havia H₂ onde se observa água.

É necessário salientar, ainda, que a simples proposição de uma rota de reação pode não ser suficiente para a descrição de todo o processo, como é o caso de reações que ocorrem em superfícies, por exemplo. Se os produtos são detectados em fase gasosa e a reação proposta se dá em uma superfície há a necessidade de descrever como os produtos de reação deixam a superfície e retornam ao MI. Em nosso caso específico, foi proposto um processo no qual as moléculas de éter conseguem se desprender de um aglomerado alcoólico hidratado e retornar à fase gasosa. É exatamente a descrição deste processo que torna válida a reação, pois se a etapa de ejeção não fosse corretamente esclarecida, a reação proposta não poderia ser utilizada para explicar a detecção da molécula de éter em fase gasosa, por se apresentar associada a um aglomerado.

Estudos mais aprofundados das reações propostas neste trabalho podem elucidar ainda mais os processos químicos no MI. Por exemplo, o estudo da competição entre os canais de reação referentes ao éter dietílico e ao eteno pode esclarecer se, dentro das condições das NI, existe uma rota preferencial. A partir desta conclusão seria possível prever a observação futura da molécula de éter dietílico ou caso o canal referente à síntese de eteno seja o preferencial, seria possível justificar a não-observação até o momento do éter e descartar a rota de reação proposta.

Verificou-se, neste trabalho, que a química a baixíssimas temperaturas é mais rica do que se supunha. Abre-se, portanto, uma porta para a investigação de várias outras reações cujo conhecimento acreditava-se bem sedimentado. Ademais, mesmo que em um primeiro momento este conhecimento não traga inovações práticas imediatas, abranger os estudos físicos e químicos a faixas de temperaturas

extremamente baixas pode revelar surpresas frutíferas, não só no que tange à compreensão dos processos de formação de moléculas complexas e até mesmo de estrelas e planetas nas NI e no MI, como também processos inovadores de síntese de materiais ou até mesmo síntese de novos materiais, tidos até então como impossíveis.

VIII. Apêndices

APÊNDICE A - CONSTRUÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇAS

Atualmente existe uma variedade muito grande de campos de força e embora cada um tenha suas particularidades, todos são similares em conceito. Por esta razão, os tópicos cobertos neste apêndice referem-se, majoritariamente, ao campo de força MM1/MMP1 [206], que é suficiente para a compreensão de todas as idéias envolvidas. Métodos mais recentes, como MM2, MM3, MM4 e suas modificações são aperfeiçoamentos sucessivos, onde parâmetros foram modificados ou termos matemáticos e considerações adicionais foram introduzidos, de modo a melhorar a precisão ou a englobar um tratamento mais específico com relação a um determinado grupo de moléculas (alcanos, alcenos, etc.). Acreditamos, portanto, que, ao cobrir o método precursor e todos os seus conceitos promordiais, será fornecido conhecimento suficiente para a compreensão das ferramentas computacionais utilizadas neste trabalho. Adicionalmente, como o software ChemBio3D faz uso de uma versão ligeiramente modificada do campo MM2 original, as principais adições feitas a ele serão explicitadas, quando necessário.

Como apresentado no capítulo 2 desta tese, a energia estérica relativa a uma molécula ou sistema molecular de estudo é dada por

$$E = E_s + E_b + E_\omega + E_{cross} + E_{VDW} + E_{el} + E_{Hb} \dots \quad (\text{A.1})$$

Cada termo de (A.1) será apresentado em mais detalhes nas subseções que se seguem.

A.1 COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO DE LIGAÇÕES

É sabido que, no ponto de equilíbrio, uma ligação carbono-carbono em um alcano tem um tamanho de, aproximadamente, 1,53 Å. Qualquer variação deste valor leva a um aumento no valor da energia potencial elástica. Como a proposta consiste em considerar uma molécula como massas unidas por molas, a aplicação da Lei de Hooke torna possível o cálculo da quantidade de energia envolvida nos processos de compressão e estiramento de ligações. Assim, para uma molécula,

$$E_s = \sum_{i=1}^N \frac{k_i^s}{2} (l_i - l_i^0)^2, \quad (\text{A.2})$$

onde N representa o número total de ligações e k_i^s a constante elástica para os processos de compressão ou estiramento, escolhido empiricamente e que, por motivos óbvios, é diferente para cada par de átomos estudado. Por sua vez, l_i é o tamanho ou comprimento da i -ésima ligação, enquanto que l_i^0 representa o tamanho desta ligação com os átomos nas posições de equilíbrio. Portanto, a eq. (A.2) pode ser vista como uma série de Taylor truncada no termo de segunda ordem [104]:

$$E_s(l_i - l_i^0) = \sum_{i=1}^N E(0) + \left. \frac{dE}{dl_i} \right|_{l_i=l_i^0} (l_i - l_i^0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E}{dl_i^2} \right|_{l_i=l_i^0} (l_i - l_i^0)^2 \quad (\text{A.3})$$

O termo de ordem zero em (A.3) é normalmente definido como nulo, pois é tomado como o ponto zero da escala de energia. O termo de primeira ordem, que representa a força, também é nulo, pois $\frac{dE}{dl_i}$ é tomada no ponto de equilíbrio (ponto de mínimo). A Figura A-1 Ilustra estas duas situações.

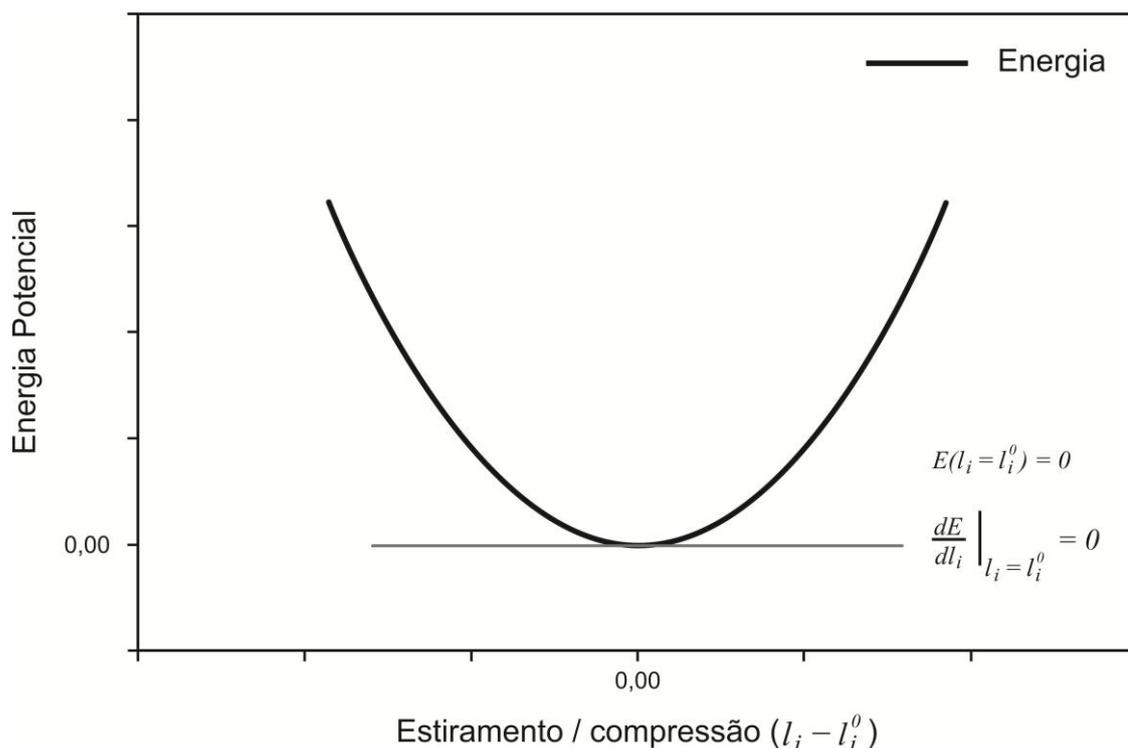


Figura A-1: Termos nulos na expansão de Taylor referente a estiramentos e compressões de ligações químicas. Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, (A.2) nos fornece a diferença em energia quando as ligações são estiradas ou comprimidas de modo a saírem de suas posições de equilíbrio e seu valor é obtido a partir da soma dos processos de compressão ou estiramento que ocorrem em cada ligação individualmente [103]. Antes do advento dos computadores, apenas termos de segunda ordem eram utilizados, obviamente, devido à quantidade de cálculo envolvida para termos de ordens maiores. Entretanto, para uma boa precisão dos resultados, levando em conta outros tipos de interação ou acoplamentos entre

efeitos, termos de ordem superior são sempre utilizados atualmente (ver seção A.8.1 e Apêndice B), visto que não aumentam significativamente os tempos de cálculo computacional e produzem resultados mais fidedignos [100].

A.2 Flexão angular entre duas ligações contíguas

Para movimentos um pouco mais complexos, como no caso de moléculas que possuem mais ligações, por exemplo, a água, que apresenta duas ligações covalentes formando um ângulo, tem-se uma superfície de energia potencial bidimensional, já que, além do grau de liberdade do movimento linear de cada ligação, há, ainda, aquele relativo ao movimento oscilatório do ângulo entre elas. Assim, de forma análoga ao estiramento, flexões de ângulos formados por duas ligações adjacentes podem ser descritas como

$$E_b = \sum_{i < j}^M \frac{k_{ij}^b}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2, \quad (\text{A.4})$$

com M o número total de ângulos entre ligações presentes na molécula e k_{ij}^b a constante de força para os processos de flexão angular, que também deve ser escolhida empiricamente de modo a ir ao encontro dos resultados experimentais. θ_{ij} é o ângulo formado pelas ligações i e j , enquanto θ_{ij}^0 representa o ângulo entre duas ligações i e j nas posições de equilíbrio. A energia é, portanto, proporcional ao quadrado do desvio do ângulo em relação à sua posição de equilíbrio [103]. Esta expressão é bastante fiel aos resultados experimentais para deformações de até 10-

15°, que cobre a maioria dos casos observados. Para deformações mais acentuadas pode-se adicionar termos de ordem superior, embora o que seja feito habitualmente é manter a expressão quadrática e ajustar a constante elástica para o caso estudado [207]. O *software* ChemBio 3D acrescenta um termo sêxtico, de modo que a equação (A.4) fica:

$$E_b = \sum_{i < j}^M k_{ij}^b \left[(\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 + SF(\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^6 \right]. \quad (\text{A.5})$$

Este termo tem a função de aumentar o valor da energia para ângulos cuja deformação seja bastante acentuada com respeito ao ponto de equilíbrio [89]. A constante sêxtica SF pode ser encontrada diretamente no *software*.

A.3 TORÇÃO MOLECULAR

O próximo passo na construção de um bom campo de forças consiste em considerar a função energia potencial relativa a rotações em torno de uma ligação. A torção é geralmente expressa em termos do ângulo diedro ω , também chamado de ângulo diédrico, ângulo torsional ou, simplesmente, diedro. Este ângulo é definido matematicamente como aquele formado entre dois semiplanos não contidos em um mesmo plano com origem em uma aresta comum e pode ser visto na Figura A-2:

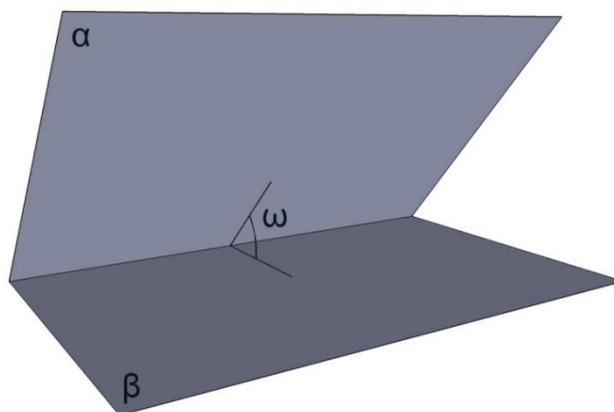


Figura A-2: Ângulo diedro. Fonte: elaborada pelo autor.

Em química estrutural, para um conjunto de quatro átomos realizando ligações covalentes simples entre si, digamos, A–B–C–D, o ângulo torsional pode ser definido como aquele medido a partir do eixo B–C, do plano A–B–C ao plano B–C–D, como indicado na Figura A-3.

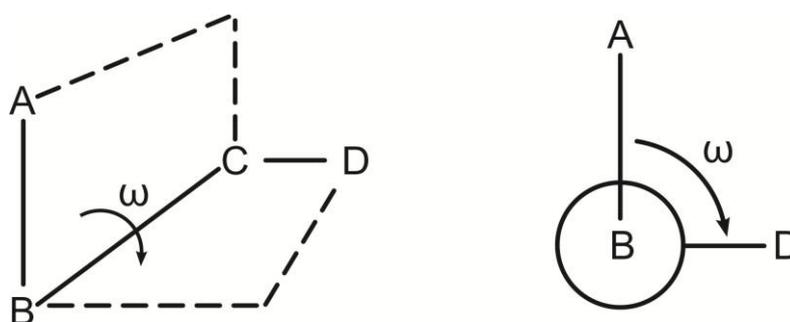


Figura A-3: Ângulo diedro em um conjunto de quatro átomos realizando ligações covalentes simples entre si. Fonte: adaptada de [103].

No que tange à orientação de ω , como não há consenso – alguns autores definem ω positivo quando uma rotação horária de ABC resulta em BCD enquanto outros autores definem exatamente o oposto – é necessário que se explicita claramente a orientação escolhida para que não haja nenhuma ambiguidade de interpretação no decorrer dos cálculos. Neste trabalho adota-se a convenção de Klyne

e Prelog [208], onde uma rotação horária de ABC corresponde a um valor positivo de ω .

Uma expressão comumente usada para descrever a variação da energia molecular em consequência de flexões do ângulo ω é a série de Fourier

$$E_{\omega} = \sum \left[\frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\omega) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega) + \dots \right], \quad (\text{A.6})$$

com a soma tomada sobre todas as seqüências únicas de átomos ligados. A identificação destas seqüências pode ser feita a partir de listas que contém informações de quê átomos estão ligados a quê [103]. É usual que a série (A.6) seja truncada no terceiro termo, visto que, com a inclusão de termos referentes às interações de van der Waals entre átomos não-ligados e para o grau de precisão necessário para que a descrição proporcione bons resultados, a utilização dos três primeiros termos, somente, é suficiente para lidar com todas as situações [207]. Os parâmetros V_1 , V_2 e V_3 são escolhidos de forma que as conformações previstas pelo método estejam de acordo com os resultados experimentais para algumas moléculas de teste [103]. A Figura A-4 apresenta as formas de cada um dos potenciais torcionais correspondentes a cada parcela de (A.6).

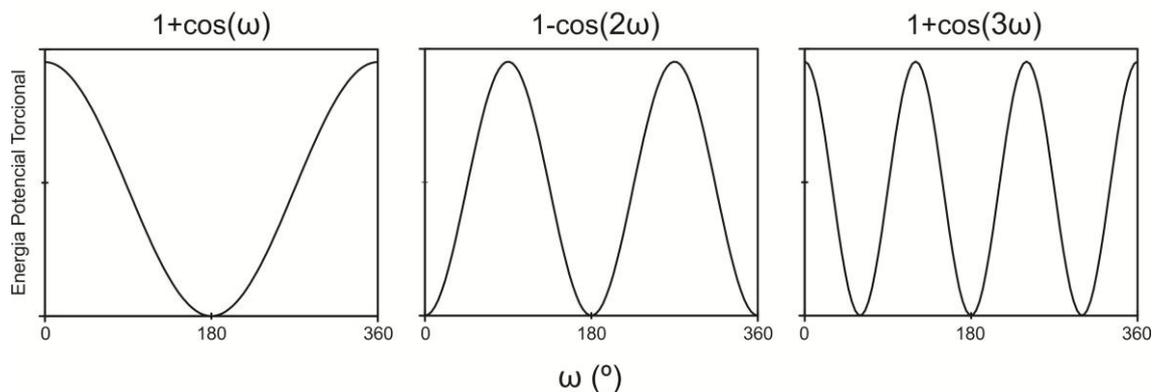


Figura A-4: Forma dos potenciais torcionais. Os três termos abrangem todas as situações possíveis. Fonte: adaptada de [104] e [207].

A torção em torno de uma ligação extremamente simétrica, do tipo sp^3-sp^3 , por exemplo, como no caso do etano ou butano, é relativamente bem reproduzida com a utilização somente do terceiro termo, como apresentado na Figura A-5 e na Figura A-6. É possível ver claramente a relação entre os mínimos de energia e as conformações espaciais que refletem as relações angulares entre as duas estruturas tetraédricas que se unem pela ligação C–C central. Nota-se, também, que a função tem um mínimo global que corresponde à conformação mais estável (II), onde os grupos metil, com respeito à projeção da Figura A-6, se encontram mais afastados. Os outros dois mínimos, locais, referem-se às duas conformações simétricas restantes, correspondentes aos outros dois sítios ligantes do tetraedro sp^3 (Figura A-6).

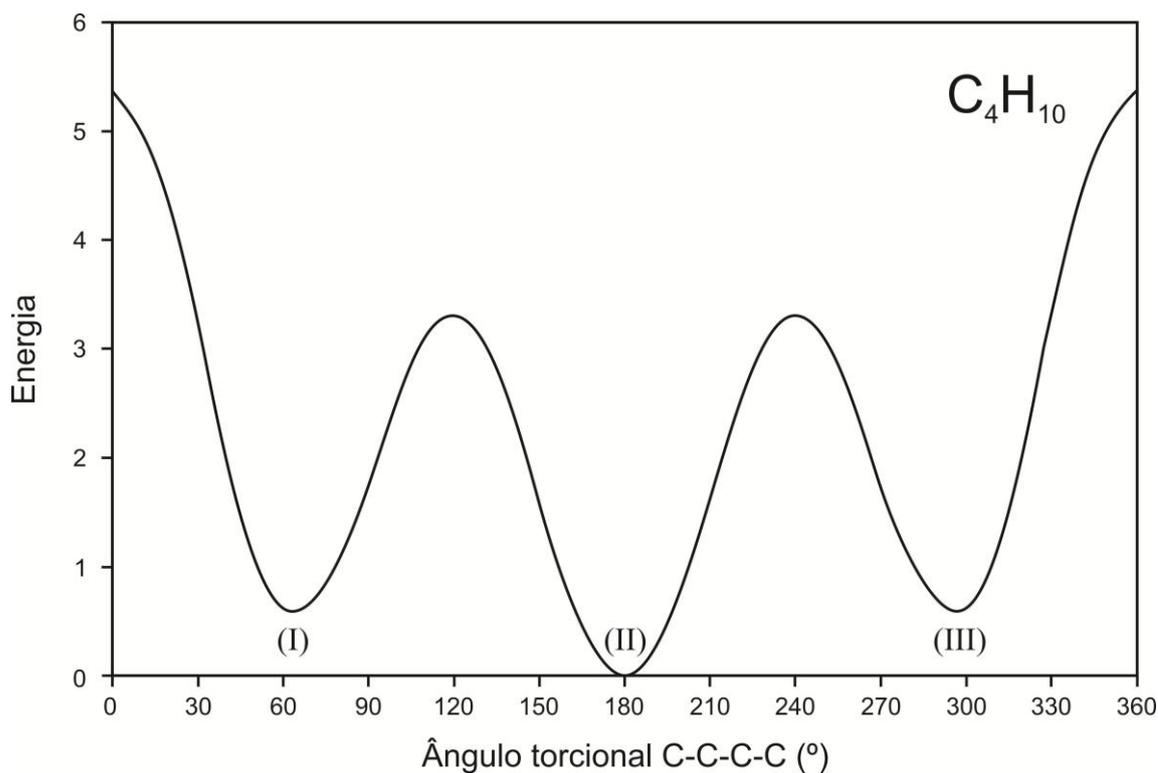


Figura A-5: Energia com respeito à variação do ângulo torsional ω para a molécula de butano. Fonte: adaptada de [100].

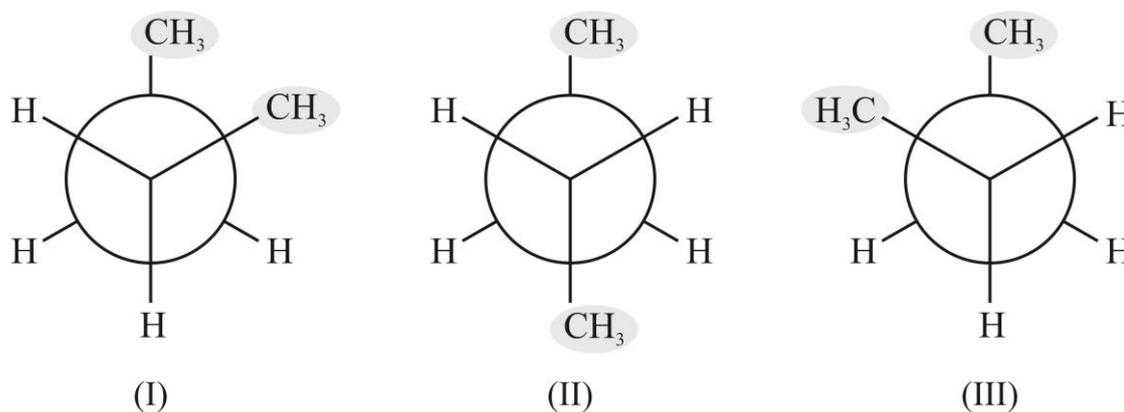


Figura A-6: Conformações espaciais da molécula de butano relativas aos mínimos locais de energia, (I) e (III), e ao mínimo global (II). Os radicais CH_3 foram destacados para melhor visualização. Fonte: adaptada de [100].

Embora verifique-se, para casos como o anterior, resultados relativamente satisfatórios com apenas o terceiro termo, é possível refinar ainda mais as previsões com a adição do segundo termo de (A.6), que também desempenha papel na

descrição das ligações sp^3-sp^3 [207]. Diante de resultados como este verifica-se a necessidade de inclusão dos outros termos para moléculas mais complexas e casos mais gerais, onde a utilização do terceiro termo somente não se verifica suficiente para boa concordância com os resultados experimentais. A inclusão do primeiro e segundo termo, portanto, mesmo com uma contribuição menor que a do terceiro, se mostra suficiente e, dependendo do caso, necessária para aprimorar os resultados [209], visto que outros efeitos podem influenciar o resultado “ideal”, que utiliza apenas a terceira parcela. Todavia, apesar de observar-se, para moléculas funcionalizadas de forma mais complexa, que o primeiro termo é apropriado para a descrição das interações eletrostáticas entre os átomos A-D não-ligantes (Figura A-3) e o segundo, além de descrever as ligações duplas, refina a descrição de ligações sp^3-sp^3 [207], é importante ter claro que a utilização dos três termos não é uma regra que deva ser seguida cegamente. Em MM a abordagem utilizada é extremamente dependente do caso estudado, fazendo com que não existam “leis inquestionáveis” a serem seguidas. Como exemplo, pode-se citar a molécula de etileno (C_2H_4), que apresenta uma ligação dupla do tipo sp^2-sp^2 . Esta molécula é bem descrita torsionalmente utilizando-se somente o segundo termo de (A.6), com os demais negligenciados. É importante perceber, ainda, que não há necessidade de menção dos elétrons π para se lidar com a rigidez de uma ligação dupla [207].

A.4 ACOPLAMENTOS ENTRE INTERAÇÕES

Outro efeito observado e que pode ser introduzido na descrição para um maior aperfeiçoamento do modelo é o alongamento dos comprimentos de duas ligações quando da diminuição do ângulo formado por elas. É possível levar este fato

em consideração se for atribuída uma distância natural entre dois átomos ligados a um terceiro, comum entre eles, bem como uma constante elástica referente a este acoplamento, da forma

$$E_{UB} = \sum_{\substack{i < j, \\ \text{pares } 1,3}} \frac{k_{ij}^{UB}}{2} (l_{ij} - l_{ij}^0)^2, \quad (\text{A.7})$$

de modo que as interações geminais são incluídas em um termo específico em (A.1). Um campo de forças desta forma é denominado Urey-Bradley [100, 210]. Outra maneira de computar esta interação no modelo é a inclusão, na equação (A.1), de um termo cruzado da forma

$$E_{sb} = \sum_{i < j} \frac{k_{ij}^{sb}}{2} (l_i - l_i^0 + l_j - l_j^0)(\theta_{ij} - \theta_{ij}^0), \quad (\text{A.8})$$

que pode ser interpretado como o acoplamento entre distensão/compressão e flexão entre duas ligações adjacentes.

Verifica-se que os resultados obtidos por campos de força Urey-Bradley são bastante similares, senão idênticos, àqueles contendo termos cruzados estiramento-flexão. Como é provável que termos cruzados apareçam eventualmente na descrição relativos a outros processos, decide-se, em geral, adotá-los também para este caso específico, o que leva o campo Urey-Bradley a ser raramente usado nos dias de hoje [100].

Outro tipo de correção relacionada a acoplamentos entre interações é a modificação de parâmetros baseada em átomos que não apresentam relação com a interação descrita pelo respectivo parâmetro. Por exemplo, ligações carbono-carbono se tornam menores se há um átomo eletronegativo ligado a um deles. Tais efeitos podem ser modelados através da adição de uma correção ao tamanho natural da ligação baseada no átomo k que influencia a ligação entre os outros dois átomos i e j [211]. Assim:

$$l_{ij-k}^0 = l_{ij}^0 + \Delta l_k^0. \quad (\text{A.9})$$

É importante esclarecer que termos cruzados referentes a outros tipos de acoplamento também podem ser utilizados, dependendo de como um tipo de ligação interfere em outro, como, por exemplo, estiramento-estiramento, flexão angular-flexão angular, estiramento-torção, flexão angular-torção, flexão angular-torção-flexão e ainda a chamada hiperconjugação, que é a dependência do tamanho natural de uma ligação com respeito a um ângulo torsional adjacente [104]. Tais acoplamentos demandariam um estudo mais aprofundado e resultariam na fuga ao escopo desta tese, sendo, portanto, somente mencionados a título de ilustração. Naturalmente, as referências citadas permitem ao leitor um aprofundamento maior nestes tópicos.

A.5 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

Com o intuito de garantir que um campo de forças possa ser transferido de uma molécula para outra, a MM leva em conta explicitamente as interações entre átomos que não realizam ligações entre si ou com um átomo comum. Estas interações

são geralmente denominadas de interações de van der Waals [207]. De acordo com a IUPAC, as forças de van der Waals são definidas como aquelas atrativas ou repulsivas entre entidades moleculares (ou entre grupos e uma mesma entidade molecular) que não oriundas de formações de ligações ou interações eletrostáticas de íons ou grupos iônicos entre si ou com moléculas neutras. O termo inclui, portanto, forças dipolo-dipolo, dipolo-induzido dipolo e London (interações induzidas instantâneas dipolo-induzido dipolo). O termo é também usado de forma a abranger a totalidade de forças intermoleculares não-específicas atrativas ou repulsivas [212].

Modelar estas forças constitui um grande desafio em MM, já que as interações de VDW se caracterizam pela soma de dois efeitos, atrativo e repulsivo. O primeiro faz o valor da energia tender a zero para distâncias grandes, ao passo que, quando os átomos se aproximam, faz a energia atingir um valor mínimo. O valor da distância internuclear neste ponto de mínimo é denominado *soma dos raios de van der Waals dos átomos interagentes*. O segundo termo, repulsivo, é proeminente a distâncias pequenas, ou seja, quando os átomos se encontram muito próximos, e causa um aumento rápido no valor da energia, como pode ser visto na Figura A-7.

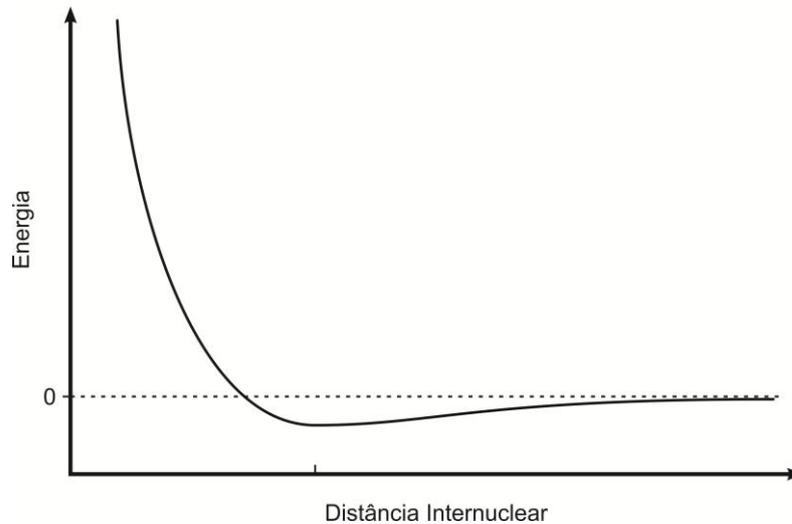


Figura A-7: Representação de uma curva de energia versus distância entre dois átomos que interagem por meio de forças de van der Waals. Fonte: adaptada de [207]

A parte atrativa se deve a correlações eletrônicas e não tem uma dependência muito significativa com a distância internuclear. Seu termo mais importante apresenta dependência $1/r^6$ e geralmente é o único usado na descrição. Por sua vez, a repulsão começa a se tornar dominante quando os átomos se aproximam, e apresenta uma dependência muito mais forte com a distância entre os núcleos [100]. Percebe-se, também, que, assim como no modelo clássico de duas esferas sólidas sendo aproximadas, onde a repulsão tende a infinito quando a distância entre os centros se torna menor que a soma do raio de cada esfera, o valor da energia também “explode” quando as distâncias internucleares se tornam suficientemente pequenas. Assim, uma possível formulação para as forças de VDW é [207]:

$$E_{VDW} = \sum_{i < j}^N \frac{A}{r_{ij}^n} - \frac{B}{r_{ij}^6}, \quad (\text{A.10})$$

com N o número total de pares interagentes e r_{ij} a distância entre os núcleos i e j . Várias expressões foram utilizadas para ajustar a parte repulsiva. Lennard-Jones, por exemplo, descreveu esta dependência como do tipo $1/r^{12}$ [213], resultando em

$$E_{VDW} = \sum_{i<j}^N \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \quad (\text{A.11})$$

e, embora se saiba que a utilização de (A.11) resulte em valores um pouco exacerbados, este potencial, também denominado 6/12 [100] ou 6-12 [207], ainda é utilizado tanto por ser acurado o suficiente para descrever as interações entre gases raros ou entre moléculas de camada fechada consideradas como um todo [207], quanto pela conveniência matemática que proporciona [100]. Um outro termo repulsivo, um pouco mais suave, que também se costuma utilizar em MM em substituição ao 6/12 é o $1/r^9$ [207].

A título de ilustração, o campo de forças MMFF94 – que também se encontra no *software* ChemBio3D – utiliza um potencial de Lennard-Jones generalizado, onde os expoentes e as constantes empíricas são derivadas de dados experimentais para átomos de gases raros [214]. O chamado *potencial atenuado 14-7* é apresentado a seguir (os parâmetros ε e r_0 serão elucidados, por conveniência, mais adiante).

$$E_{buff14-7} = \sum_{i<j}^N \varepsilon \left(\frac{1,07r_0}{r_{ij} + 0,07r_0} \right)^7 \left(\frac{1,12r_0^7}{r_{ij}^7 + 0,12r_0^7} - 2 \right) \quad (\text{A.12})$$

Sabe-se, da teoria de estrutura eletrônica, que a repulsão se deve à sobreposição das funções de onda eletrônicas e, além disso, que a densidade eletrônica decresce de forma aproximadamente exponencial com a distância do núcleo – de fato, a função de onda exata para um átomo de hidrogênio é uma exponencial. A formulação exponencial é, portanto, conhecida por ser a melhor e mais simples representação da nuvem eletrônica de um átomo [100]. Tem-se, dessa maneira, uma justificativa para que, na descrição das interações de VDW, seja tomada uma função exponencial para representar a parte repulsiva [104]. Assim, utiliza-se o *potencial de Buckingham* [215], que se caracteriza pela parte atrativa idêntica à formulação de Lennard-Jones, $1/r^6$, e com a parte repulsiva descrita por uma função exponencial. Dessa forma,

$$E_{VDW} = \sum_{i < j}^N A e^{-Cr_{ij}} - \frac{B}{r_{ij}^6} . \quad (\text{A.13})$$

Potenciais de Buckingham são utilizados nos campos de forças MM2, MM3 e MM4, sob a denominação de *potencial exp6*. Uma peculiaridade desta formulação surge quando é utilizada para moléculas muito grandes: o tempo computacional é mais longo que o do potencial 6/12 [100].

O campo de forças MM2 utilizado neste trabalho faz uso do mesmo potencial de Buckingham existente no campo MM2 original, mas com a formulação de Hill [216]:

$$E_{VDW} = \sum_{i < j}^N \varepsilon \left[A e^{-B \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)} - C \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (\text{A.14})$$

com a soma realizada sobre todos os pares de átomos que não realizam ligações químicas entre si ou compartilham ligações com um átomo comum ao par, já que estas duas situações estão englobadas em E_s e E_b . r_0 é a soma dos raios de Van der Waals [216] e ε é a profundidade do poço de potencial do par atômico correspondente, considerando-se pares de átomos idênticos [206], também denominada “rigidez” da ligação. O termo rigidez advém do fato de que quanto maior a profundidade do poço, maior será o valor da derivada ao redor do ponto de mínimo, implicando em uma maior força de repulsão ou atração entre os interagentes. Assim, dois átomos cuja interação é descrita por meio de valores grandes de ε têm mais dificuldade, a partir do ponto de equilíbrio, em se afastar ou se aproximar e, portanto, de forma análoga, mais rígida é a ligação ou interação. Em se tratando de dois átomos diferentes, k e l , ε é obtido através da média geométrica dos valores correspondentes a cada um dos átomos, ou seja, $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_k \varepsilon_l}$ [207]. Os valores das constantes A, B e C são apresentados no Apêndice B deste trabalho.

Os potenciais de VDW são conhecidos experimentalmente e podem ser calculados para gases nobres, além de serem medidos a partir das distâncias entre átomos não-ligados obtidas por métodos cristalográficos em hidrocarbonetos cristalinos, diamante e grafite [87, 217], pois, por exemplo, o espaçamento entre os planos de grafenos é resultado de interações de VDW [207]. Os parâmetros para outros átomos são obtidos por interpolação, extrapolação ou por comparações com resultados experimentais [103]. No entanto, é importante fazer algumas

considerações: primeiramente, deve-se assumir que termos derivados de interações intermoleculares podem, também, representar interações intramoleculares. Deve-se considerar, ainda, que as interações entre os pares são independentes do meio, ou seja, outros átomos presentes não apresentam qualquer influência [207]. Considera-se, portanto, com boa aproximação, uma molécula como sendo o conjunto de átomos esféricos, com o potencial de VDW centrado no núcleo para cada átomo [100]. No entanto, há de se ter em mente que, diferentemente dos átomos de gases raros, que são esféricos, os outros elementos são apenas “aproximadamente esféricos” devido à distorção advinda da redistribuição dos elétrons quando da realização de ligações químicas. Esta consideração é importante, pois tratar todos os átomos como sendo esféricos pode não ser sempre conveniente, como no caso particular onde há um ou dois átomos de hidrogênio, pois, para esse átomo, o elétron único toma parte na ligação química e deforma a distribuição eletrônica em direção à espécie com a qual está realizando a ligação, como mostra a Figura A-8. Faz-se, portanto, necessário deslocar o centro desta “esfera” – ou o centro de repulsão – entre 0,07 e 0,1 Å na direção do átomo mais pesado [218].

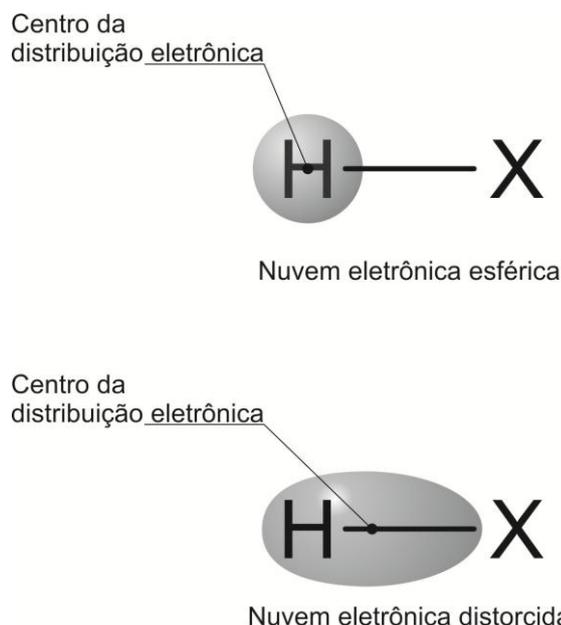


Figura A-8: Distorção da nuvem eletrônica do átomo de hidrogênio quando da realização de uma ligação covalente. O centro da distribuição eletrônica é deslocado na direção do átomo ligante. Fonte: elaborada pelo autor.

Os campos MM2 e MM3 utilizam o fator de escala de 0,92 para o valor de r_{ij} no cálculo de E_{VDW} para pares atômicos onde um ou dois átomos sejam o hidrogênio, o que significa que a distância entre o par hidrogênio-átomo para o qual se está realizando o cálculo, r_{iH} , é tomada não entre os átomos i e H , mas sim a partir de pontos localizados a 92% da distância entre o hidrogênio e o átomo ligante. Para o caso do cálculo de E_{VDW} entre dois átomos de hidrogênio o princípio é o mesmo, sendo aplicado para cada átomo individualmente [104]. Uma ilustração desta interpretação é apresentada na Figura A-9. O *software* ChemBio 3D utiliza o fator de escala de 0,915, que denomina como *reduct*, e pode ser encontrado na tabela de parâmetros para cálculos de interações de van der Waals, no próprio *software*.

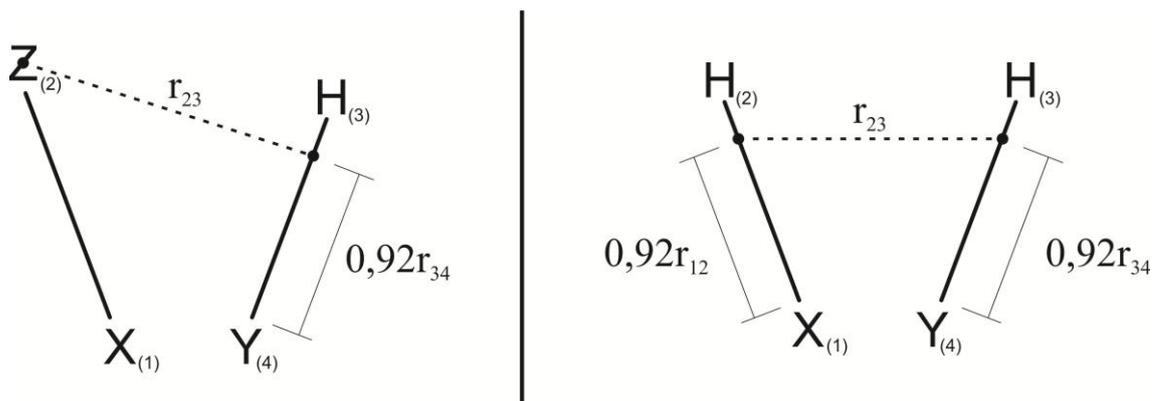


Figura A-9: Fator de escala utilizado pelos métodos MM2 e MM3 para o cálculo de E_{VDW} no caso específico envolvendo átomos de hidrogênio, onde o centro da distribuição eletrônica é deslocado. Fonte: adaptada de [104].

Como é possível perceber, a utilização do fator de escala nada mais é do que um deslocamento do centro de repulsão, como mencionado anteriormente, mas com a diferença de que, neste caso, não é arbitrário, mas sim proporcional ao tamanho da ligação realizada pelo hidrogênio, já que é natural supor que a densidade eletrônica em torno do átomo de hidrogênio e a posição do centro da distribuição eletrônica dependam das propriedades do átomo a ele ligado. Átomos eletronegativos como oxigênio ou nitrogênio tendem a provocar um raio de VDW efetivo para o hidrogênio menor do que o verificado em uma ligação H–C, por exemplo. Para contornar esta questão os campos de força utilizam vários tipos atômicos para o hidrogênio, cada um relacionado a um ligante e com raios de VDW específicos, além de outras características [104].

A.6 INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS

Os termos referentes às interações eletrostáticas estão inclusos nas interações entre átomos não-ligantes e advém da redistribuição eletrônica resultando em partes positivas e negativas em uma mesma molécula. Por exemplo, um grupo

carbonila tem um oxigênio carregado negativamente e um carbono carregado positivamente. Uma maneira de modelar esta interação é atribuindo cargas, que podem ser totais ou parciais, a cada átomo. De forma alternativa, pode-se atribuir um momento de dipolo a uma ligação. As duas descrições são similares, embora apenas a longas distâncias os resultados sejam idênticos [104].

Especificamente, o *software* ChemBio3D utiliza as duas descrições ao modelar a energia através de cargas atômicas para moléculas carregadas e através de momentos de dipolo para moléculas neutras, de modo que existem três interações possíveis: carga/carga, dipolo/dipolo e dipolo/carga [89]. Cada tipo de interação apresenta um termo diferente para a energia eletrostática, como evidenciado a seguir. As constantes A, B e C serão evidenciados no Apêndice B.

A contribuição carga/carga é dada por

$$E_{cc} = A \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D_q r_{ij}}, \quad (\text{A.15})$$

onde q_i representa a carga relativa ao i -ésimo átomo e q_j aquela relativa ao j -ésimo átomo, tendo em mente que não há ligação química entre eles. Por sua vez, r_{ij} é a distância interatômica e D_q representa a constante dielétrica molecular, que leva em conta a atenuação da interação eletrostática promovida pelo meio, que pode ser tanto um solvente quanto a própria molécula, por exemplo.

Por sua vez, a contribuição dipolo/dipolo tem a forma

$$E_{dd} = B \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j), \quad (\text{A.16})$$

com D_μ é a constante dielétrica efetiva para os momentos de dipolo, χ o ângulo entre dois momentos de dipolo μ_i e μ_j e α_i e α_j os ângulos que os dipolos formam com a direção r_{ij} , que os conecta em seu ponto médio, como é possível ver no esquema da Figura A-10, a seguir.

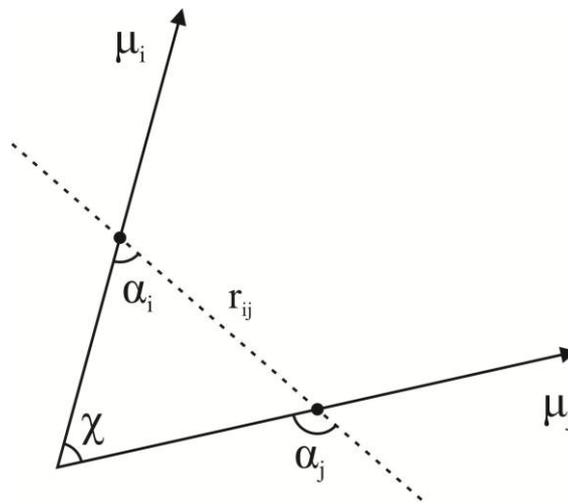


Figura A-10: Definição de variáveis para interação dipolo-dipolo. Fonte: adaptada de [104].

Finalmente, a contribuição dipolo/carga é definida por

$$E_{dc} = C \sum_i \sum_j \frac{q_i \mu_j}{r_{ij}^2 \sqrt{D_\mu D_q}} (\cos \alpha_j), \quad (\text{A.17})$$

na qual α_j é o ângulo que o momento de dipolo μ_j faz com a direção definida a partir da carga q_i até seu ponto médio. Naturalmente, D_μ e D_q são as constantes dielétricas efetivas relacionadas à carga e ao momento de dipolo.

A.7 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Uma das estratégias adotadas para se obter maior concordância com os valores experimentais é interpretar as LH como uma soma de duas parcelas: a primeira, eletrostática, é tomada de forma idêntica àquela descrita anteriormente e apresenta valores que diferem alguns kJ/mol dos encontrados na literatura; já a segunda proporciona um ajuste fino, aproximando ao máximo os resultados da parcela eletrostática aos valores obtidos experimental ou computacionalmente. Esta segunda parcela é interpretada como um caso especial de interações de VDW, com a diferença de que o tamanho ou, mais precisamente, o raio de VDW do átomo de hidrogênio e/ou dos pares solitários é diminuído e a rigidez da ligação é elevada, o que equivale, em (A.14), a atribuir valores maiores para ϵ e menores para r_0 [104, 111], quando comparados com os parâmetros de VDW originais. A diminuição do raio de VDW é responsável por reduzir a distância entre os átomos que compartilham a LH e o poço de potencial mais fundo, por sua vez, assegura que a LH seja mais forte que a interação de VDW, como é averiguado experimentalmente, além de garantir a repulsão mais intensa quando da aproximação dos átomos. A Figura A-11 apresenta um esquema qualitativo de como a curva de energia potencial de VDW é modificada com a introdução destes novos parâmetros:

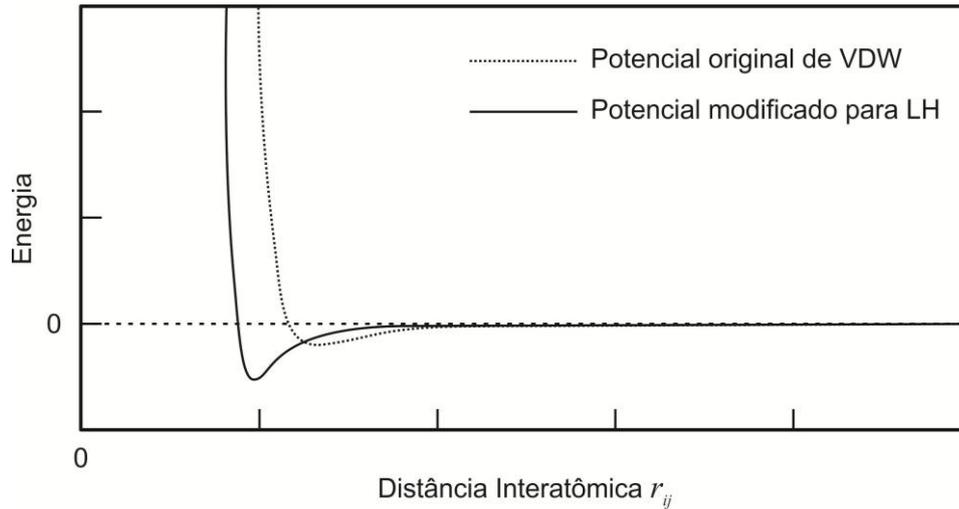


Figura A-11: Potenciais de VDW original e modificado, para realização de ajuste fino nos resultados referentes às LH. Fonte: elaborada pelo autor.

É importante notar que estas modificações nos parâmetros não implicam que o raio de VDW seja especialmente pequeno para todos os casos onde um hidrogênio se liga a um oxigênio, visto que esta interpretação afetaria todas as interações de VDW envolvendo este par de átomos, mesmo que eles não estejam realizando LH. Assim, os parâmetros de E_{VDW} modificados são apenas aqueles identificados como capazes de realizar LH e esta identificação se dá através dos tipos atômicos. Alguns autores também optam por modificar, inclusive, a forma funcional de E_{VDW} , utilizando, por exemplo, um potencial de Lennard-Jones modificado, da forma 10-12 [104]:

$$E_{Hb} = \sum_{i < j}^N \varepsilon \left[5 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{10} \right]. \quad (\text{A.18})$$

É possível, ainda, incluir um termo direcional, como $(1 - \cos \theta_{iHj})$ ou $(\cos \theta_{iHj})^4$ multiplicando a parte dependente da distância em (A.18), onde θ_{iHj}

representa o ângulo formado pelo trio i-ésimo átomo, j-ésimo átomo, e hidrogênio, que deve se encontrar no vértice . Atualmente, no entanto, observa-se uma tendência à não-utilização de descrições que utilizam parâmetros ou formas funcionais tão complexas, computando, assim, as ligações de hidrogênio puramente como interações eletrostáticas [104].

O *software* ChemBio3D identifica e renderiza automaticamente as ligações de hidrogênio com base no seguinte conjunto de regras: grupos R-N-H e R-O-H são identificados como doadores (de hidrogênio) enquanto que todos os átomos de oxigênio e átomos de nitrogênio em sistemas deslocalizados são tidos como aceitadores. A partir desta identificação a matemática envolvida é a mesma das interações de VDW, embora os parâmetros sejam modificados a partir do uso da tabelas específicas encontradas no software, cujos valores relativos a pares específicos de tipos atômicos promovem o ajuste dos parâmetros das LH de modo a atingir melhor correspondência entre os resultados MM2 e os provenientes de dados experimentais ou métodos computacionais mais sofisticados. O *software*, portanto, substitui a soma dos raios de VDW e a média dos valores de ϵ a partir dos átomos individuais pelos valores da tabela. A título de ilustração e para o caso específico deste trabalho, onde existem LH's entre um átomo de oxigênio alcoólico (tipo atômico 6) e um hidrogênio, também de um grupo OH (tipo atômico 21), o cálculo da interação de VDW envolveria a soma dos raios de VDW de cada átomo, a saber, 1,332 Å para o tipo atômico 6 e 0,704 Å para o tipo 21 (dados retirados diretamente do programa), resultando em 2,036 Å. No entanto, de acordo com a tabela de interações de VDW do *software* ChemBio3D o valor utilizado deve ser 1,830 Å. O mesmo deve ocorrer para o valor de ϵ , que, para interações de VDW “normais” deve ser calculado como a média geométrica dos valores de ϵ individuais, e nas LH deve ser substituído pelo

correspondente valor da tabela. Tais substituições se dão de forma automática, porém julgamos pertinente a inclusão da descrição para que se façam claras as origens de todos os valores.

A.8 REFINAMENTOS

Foram reunidas nesta seção algumas descrições que se caracterizam como ajustes “finos” nos termos apresentados anteriormente, de modo a aprimorar os resultados obtidos, ou ainda, eliminar efeitos indesejados que porventura possam advir dos cálculos. Apesar de o termo “refinamentos” transmitir a idéia de “detalhes”, faz-se necessário perceber a importância destes ajustes, visto que, através deles, é possível corrigir pequenas discrepâncias entre os resultados obtidos e os dados experimentais, além de ser, também, possível obter grande concordância com os métodos computacionais mais avançados baseados em MQ.

A.8.1 Termos de ordens cúbica e superiores

É importante destacar alguns pontos relativos à descrição anterior. No que tange aos deslocamentos atômicos verifica-se que o gasto energético é maior no processo de compressão/estiramento que no processo de flexão, ou seja, $k^b < k^s$, por um fator dez [103]. Assim, é de se esperar, em deformações moleculares, maiores distorções nos ângulos que nos comprimentos das ligações. Esta característica foi reconhecida logo no princípio dos estudos utilizando-se a interpretação da MM e foi utilizada para cálculos antes do uso rotineiro de computadores, mantendo-se as

ligações fixas e variando somente os ângulos, para efeito de simplificação dos cálculos [103].

Uma outra característica refere-se à Lei de Hooke, que superestima os valores de energia para grandes distorções moleculares, não descrevendo satisfatoriamente estes casos. Como exemplo tem-se as ligações C–C–C em um alcano. Se o ângulo entre estas duas ligações é deformado de seu valor “natural”, isto é, entre 109° e 114° para valores como 90° ou 180°, os orbitais atômicos hibridizados sp^3 referentes a cada átomo de carbono não se sobrepõem muito bem a fim de formar uma ligação. Assim, é de se esperar a quebra da ligação ao invés de uma deformação angular tão pronunciada.

Para os casos de compressão e estiramento de ligações e flexões angulares, devido ao fato de as equações (A.2) e (A.4) assumirem valores constantes para k^s e k^b independentemente da compressão ou flexão, pode haver necessidade de correção, dependendo do caso, que geralmente é realizada com a adição de termos de terceira ordem [103] nos termos correspondentes de (A.1), da forma

$$\frac{k^b}{2}(\theta - \theta^0)^3 \quad (\text{A.19})$$

para grandes flexões angulares, e

$$\frac{k^s}{2}(l - l^0)^3. \quad (\text{A.20})$$

para grandes estiramentos de ligações. Termos de quarta ordem também podem ser introduzidos, conforme a necessidade.

A utilização da função cúbica, no entanto, pode gerar um problema: devido à sua forma a energia tende a menos infinito se os átomos se afastarem muito (Figura A-12). Se a geometria molecular inicial (de prova) não for suficientemente boa, isto é, deixar os átomos muito afastados, a ligação tende a se dissociar. A fim de sanar este problema um potencial de Morse pode ser utilizado no termo de estiramento:

$$E_s = \sum D \left[1 - e^{-a(l-l^0)} \right]^2, \quad (\text{A.21})$$

com D e a parâmetros empíricos que caracterizam a ligação [207]. Este potencial é particularmente útil na descrição de ligações de hidrogênio alongadas que, de outra maneira, tenderiam a se dissociar [90]. Uma ilustração do efeito da introdução do potencial de Morse pode ser vista na Figura A-12.

O *software* ChemBio3D utiliza correções com termos de ordens superiores. As equações utilizadas pelo programa são apresentadas no Apêndice B.

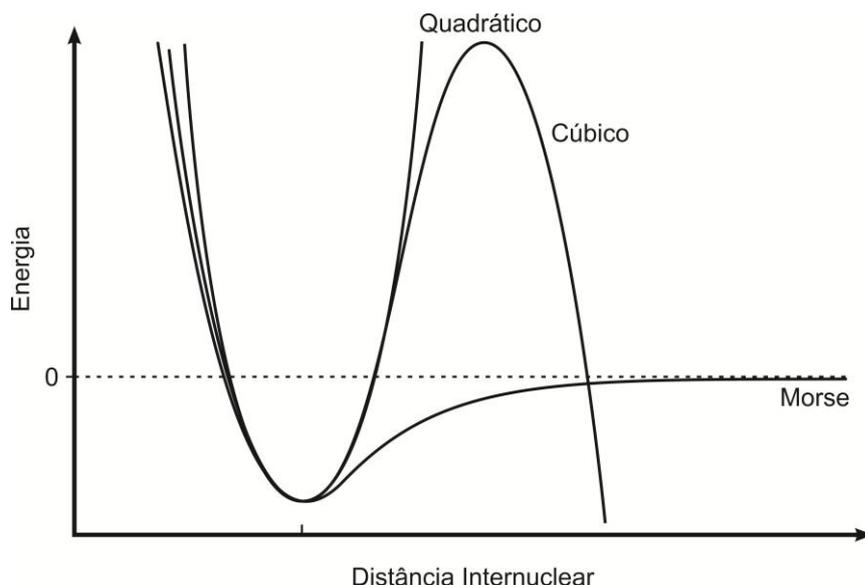


Figura A-12: Representação das curvas de energia potencial para os diferentes termos introduzidos em E_s . Fonte: adaptada de [219].

A.8.2 Flexão angular fora do plano sp^2

Sabe-se que se um átomo A ligado a outros B, C e D apresenta hibridação sp^2 , existe um custo energético muito alto associado à configuração piramidal deste sistema, visto que é verificado que os átomos se localizam em um plano e, neste caso, a soma $\hat{S} = \widehat{CAB} + \widehat{BAD} + \widehat{DAC}$ deve ser exatamente 360° . No entanto, é possível obter uma piramidização considerável sem modificar muito cada um destes ângulos. Se definirmos o ângulo χ de acordo com a Figura A-13, a seguir, é possível constatar que, se o tamanho das ligações for de $1,5 \text{ \AA}$, mover o átomo A apenas $0,2 \text{ \AA}$ fora do plano BCD, ou seja, fazer $d = 0,2 \text{ \AA}$, resulta em $S = 354,8^\circ$, ou um decréscimo de apenas $1,7^\circ$ por ângulo, com $\chi = 7,7^\circ$. Dessa forma, é preciso atribuir constantes de força muito grandes de modo a inibir as flexões angulares fora do plano. No entanto, a atribuição de tais constantes prejudicaria as flexões angulares no próprio plano BCD, ao torná-las extremamente firmes. Assim, a descrição deve ser feita separadamente, com um termo descrevendo as flexões no plano e outro as fora dele [104].

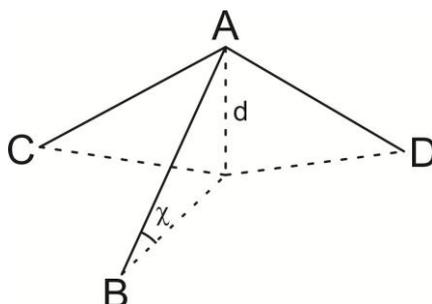


Figura A-13: Definição do ângulo χ para flexões fora do plano. Fonte: adaptada de [104].

Esta consideração é especialmente importante na descrição de moléculas cíclicas, como o ciclobuteno (C_4H_6) e a ciclobutanona (C_4H_6O), onde os ângulos entre ligações formadas por átomos que constituem anéis são menores que 120° [103]. Para a ciclobutanona, por exemplo, onde o ângulo C-C=O vale 133° , os resultados dos cálculos sem a distinção de flexões mostram que o oxigênio tende a aliviar a tensão neste ângulo através de uma flexão para fora do plano do anel, buscando restaurar o ângulo de 120° característico da estrutura trigonal plana de orbitais sp^2 [207]. O resultado obtido, portanto, não se assemelha ao observado, pois sabe-se que o átomo exocíclico permanece no plano, respeitando a geometria dos orbitais hibridizados, visto que uma flexão deste tipo demandaria uma grande quantidade de energia devido à distorção da ligação π na carbonila.

A utilização de duas constantes de força diferentes para flexões no plano sp^2 e fora dele com a utilização de um termo adicional E_{oop} , portanto, restringe a flexão exagerada do átomo heterocíclico, mantendo-o no plano. Assim, a energia referente à flexão angular para casos como este se subdivide em duas parcelas, com θ sendo o ângulo referente às flexões de \widehat{CAB} , \widehat{BAD} e \widehat{DAC} no plano BCD e χ sendo o ângulo referente à flexão fora do plano:

$$E_b = E_{wp} + E_{oop}, \quad (\text{A.22})$$

com duas constantes de força diferentes:

$$E_b = k_{wp}^b (\theta - \theta^0)^2 + k_{oop}^b (\chi - \chi^0)^2. \quad (\text{A.23})$$

Naturalmente, como (A.23) se aplica apenas a ligações como a descrita anteriormente, ao correr a soma (A.4) deve-se utilizar a correção somente quando o par i, j corresponder ao caso problemático, ou seja, os outros termos do somatório devem ser tratados normalmente, mesmo que sejam ângulos provenientes de hibridizações sp^2 . A identificação e a distinção são feitas a partir dos tipos atômicos (seção 2.2.2) com o auxílio de uma tabela encontrada no *software*.

Na Figura A-14 (a), é apresentado como seria o resultado proveniente de um campo de forças que não faz distinções entre as duas componentes do movimento flexional. Em (b), observa-se um resultado em concordância com as verificações experimentais após a utilização de duas constantes de força distintas.

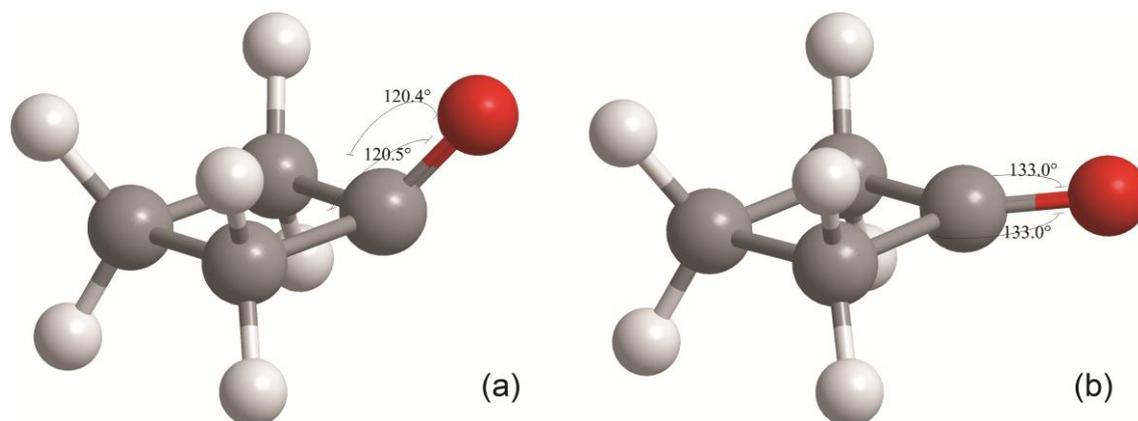


Figura A-14: Proposições de estruturas espaciais para a molécula de ciclobutanona (C_4H_6O). Em (a) vê-se como seria o resultado proveniente de um campo de forças que não apresenta distinção entre as flexões no plano sp^2 e fora dele, resultando em uma estrutura incoerente com os resultados experimentais, já que a busca do átomo de oxigênio em restaurar o ângulo natural de 120° resulta em uma flexão que o retira do plano do ciclo. Em (b), tem-se um melhor resultado a partir de um campo de forças que distingue os dois graus de liberdade. Fonte: elaborada pelo autor.

Visando uma concordância ainda maior com os resultados experimentais o *software* ChemBio 3D adiciona um termo extra à descrição das flexões fora do plano, de modo que a equação (A.23) adquire a forma

$$E_b = k_{wp}^b (\theta - \theta^0)^2 + k_{oop}^b [(\chi - \chi^0)^2 + SF(\chi - \chi^0)^6], \quad (A.24)$$

onde o termo elevado à sexta potência é, de forma similar à seção A.2, responsável por elevar o valor da energia para ângulos que possuem grandes deformações a partir do seu valor de equilíbrio [89]. A constante sêxtica SF pode ser obtida diretamente no *software*.

É importante que se tenha em mente as relações entre os aperfeiçoamentos introduzidos no modelo e as situações reais de modo que os novos termos não se caracterizem apenas por artifícios matemáticos, mas tenham, também, analogias claras, sempre que possível [105]. Por exemplo, é natural supor que constantes de força diferentes devem ser utilizadas para tipos de ligações diferentes,

mesmo se os átomos ligantes forem os mesmos. Assim, para carbono e oxigênio, por exemplo, é clara a necessidade de k_{C-O} para uma ligação simples C–O e $k_{C=O}$ para a ligação dupla C=O, com $k_{C-O} \neq k_{C=O}$. A necessidade matemática de dois termos é clara, por se tratarem de duas situações diferentes. No entanto, é, também, possível realizar uma analogia com a disposição tridimensional dos ligantes. Sabe-se que orbitais hibridizados sp^3 apresentam estrutura tetraédrica, ao passo que os sp^2 têm estrutura trigonal planar. As diferentes constantes elásticas, podem, portanto, ser entendidas como um reflexo das conformações espaciais relativas aos orbitais hibridizados, que influenciam diretamente o comportamento da mola fictícia que descreve a ligação. Podem, ainda, se relacionar ao fato de que, em uma ligação dupla desta forma, há, também, juntamente com o sp^2 , um orbital p ligante.

A.9 PARÂMETROS DE CORTE

Os parâmetros de corte são utilizados para se eliminar interações de longa distância que, apesar de serem englobadas nas expressões matemáticas que descrevem as interações, introduziriam mudanças insignificantes no resultado final ao passo que aumentariam muito o tempo computacional necessário para se obter os dados. Uma função polinomial de quinta ordem denominada “interruptora” é utilizada pelo *software* ChemBio 3D para finalizar os cálculos para interações de VDW e eletrostáticas [89]. A estratégia consiste em multiplicar a função interruptora pela expressão de cada interação de modo que o resultado vá suavemente para zero a uma distância de corte. Essa função assegura, ainda, que a primeira e segunda derivadas das expressões das interações existam, sejam contínuas e também vão

suavemente para zero. Naturalmente, a função interruptora é igual a 1 a curtas distâncias, para não interferir na descrição das interações [220].

A.9.1 Parâmetros de corte para ligações de van der Waals

As distâncias de corte para interações de VDW utilizadas são encontradas em tabela específica no *software*. As interações de VDW são de curto alcance e apresentam dependência em $1/r^6$ (Equação (A.14)) e o cálculo pode ser interrompido a distâncias pequenas, por exemplo 10 Å. Verifica-se que a adoção deste procedimento acelera em muito a obtenção dos resultados, mesmo para moléculas relativamente pequenas [89].

A.9.2 Parâmetros de corte para interações eletrostáticas

Os valores das distâncias de corte podem ser obtidos a partir de tabela específica no *software*. Como a energia de interação carga/carga entre duas cargas pontuais separadas por uma distância r é proporcional a $1/r$, a distância de corte deve ser relativamente grande, entre 30 e 40 Å, normalmente, dependendo do tamanho da molécula. Já as interações carga/dipolo e dipolo/dipolo, por terem dependência em $1/r^2$ e $1/r^3$ podem ser interrompidas a distâncias muito menores, como por exemplo, 25 Å e 18 Å, respectivamente.

A.10 DINÂMICA MOLECULAR

Moléculas são entidades dinâmicas que realizam vibrações e rotações continuamente. Os resultados das otimizações conformacionais, apesar de proporcionarem preciosas informações, representam uma visão não realística dos sistemas estudados [112]. Características como flexibilidade e movimento são essenciais em estudos de espécies moleculares e, portanto, simulações em dinâmica molecular se tornam o complemento natural às minimizações MM2. O *software* ChemBio 3D é capaz de realizar cálculos de dinâmica molecular que se caracterizam por iterações que ocorrem a intervalos de tempos fixos, tipicamente de 2 fs. É utilizado o algoritmo de Beeman [221] com coeficientes aperfeiçoados [89] para integrar as equações de movimento e computar as novas posições e velocidades a cada passo da simulação.

A.10.1 O algoritmo de Beeman

O algoritmo de Beeman [221] se baseia na mecânica newtoniana e, portanto, para computar o movimento dos átomos em uma molécula é necessário que se tenha as forças que atuam em cada um deles, que advém da superfície de energia potencial do sistema que, por sua vez, é função das posições iniciais. A obtenção destas posições pode se dar por várias maneiras, como por exemplo, a partir das estruturas moleculares conhecidas através de experimentos envolvendo raios-x, para o caso de biopolímeros, como proteínas e ácidos nucleicos [222]. Não por acaso, neste trabalho, as posições atômicas iniciais advém das minimizações MM2, ou seja, são as posições de equilíbrio para todas as interações descritas pela função de

energia estérica. Dar início a uma simulação de DM a partir das posições de equilíbrio parece, naturalmente, a melhor escolha, mas as razões vão além do simples bom-senso: a otimização da estrutura molecular alivia as tensões locais que podem surgir devido a superposições entre átomos não-ligantes, bem como distorções nos comprimentos e ângulos de ligações [222]. Adicionalmente, ao invés de se confinar em uma única conformação de baixa energia, a DM permite a amostragem em uma faixa de conformações moleculares distribuídas termicamente. Dentre as informações possíveis de se obter através da DM estão conformações, propriedades termodinâmicas e comportamento dinâmico das moléculas de acordo com as leis de Newton [112].

Assumindo o potencial como V , a determinação da força \mathbf{F}_i que cada átomo do sistema sofre em função do tempo se dá através de:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{A.25})$$

e, portanto, a aceleração \mathbf{a}_i a qual cada átomo está sujeito é

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (\text{A.26})$$

com o índice i correspondendo ao i -ésimo átomo do sistema.

A mudança na velocidade \mathbf{v}_i é a integral da aceleração com respeito ao tempo. No algoritmo de Beeman as equações clássicas de movimento para cada átomo do sistema são integradas numérica e iterativamente avançando-se no tempo

a incrementos fixos Δt pequenos [112] que, no caso do *software* ChemBio 3D, são de 2 fs, por padrão. A formulação mais simples desta idéia, portanto, se caracteriza por:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t \quad (\text{A.27})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t = \mathbf{v}_i(t) + \left[\frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \right] \Delta t, \quad (\text{A.28})$$

com a energia cinética do sistema é definida como:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2, \quad (\text{A.29})$$

com a soma realizada sobre todos os N átomos do sistema.

O incremento no tempo deve ser suficientemente pequeno para que erros advindos da integração de $6N$ equações ($3N$ posições e $3N$ velocidades) sejam aceitavelmente pequenos e não interfiram na conservação da energia, razão pela qual Δt permanece da ordem de femtosegundos. De fato, uma das maneiras de testar o sucesso de uma simulação em DM é determinar as mudanças nas energias cinética e potencial entre os passos. Em um ensemble microcanônico (número de partículas, volume e energia constantes) a mudança em energia cinética deve ter a mesma magnitude e sinal oposto daquela sofrida pela energia potencial [112].

Assumindo que uma minimização MM2 foi realizada *a priori* e todas as posições atômicas iniciais foram estabelecidas, é possível atribuir valores iniciais de velocidade a cada um dos átomos, o que é feito sorteando valores a partir de uma distribuição de Maxwell para baixas temperaturas. Com o sistema inicialmente a uma temperatura baixa, parte-se para o estado de equilíbrio ao realizar sucessivas integrações das equações de movimento enquanto aumenta-se gradativamente a temperatura entre cada passo da simulação até que se atinja a temperatura desejada, o que é feito aumentando lentamente a velocidade de todos os átomos. Uma vez que o sistema atinge a temperatura pretendida a análise pode ser realizada, coletando-se os dados da simulação. Caso se deseje baixar a temperatura do sistema o mesmo procedimento de diminuição gradual da velocidade de todos os átomos é adotado.

Tem-se que o valor da energia para cada grau de liberdade é $\frac{1}{2} k_b T$, o que permite obter uma relação entre as velocidades v_i de cada átomo e a temperatura T do sistema, a saber:

$$N_f \left(\frac{1}{2} k_b T \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |v_i|^2, \quad (\text{A.30})$$

com N_f o número de graus de liberdade do sistema, N o número total de átomos e k_b a constante de Boltzmann. Levando em conta que o sistema estudado possui n vínculos, tem-se que $N_f = (3N - n)$ e a temperatura do sistema em um determinado tempo t pode ser expressa por:

$$T(t) = \frac{1}{(3N - n)k_b} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i(t)|^2. \quad (\text{A.31})$$

Dessa equação é possível ver que ao multiplicar o valor da velocidade por um fator $\sqrt{T'/T(t)}$ obtem-se o valor da energia cinética média correspondente à temperatura $T'(t)$ e é justamente este o procedimento utilizado para o aquecimento gradual do sistema [222].

O algoritmo de Beeman utilizado neste trabalho é um método multipasso ou multivalor, onde o histórico das soluções afeta o resultado da iteração atual. Uma das vantagens deste método sobre os que realizam sucessivas aproximações para \mathbf{a}_i ou que requerem cálculos das derivadas dessa grandeza é a minimização do número de vezes em que ela deve ser calculada para cada passo no tempo nas integrações numéricas de $\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{a}_i(\mathbf{x}_i)$ [221].

As equações utilizadas pelo *software* ChemBio 3D para o cálculo iterativo das posições e velocidades são [89]:

$$x_i = x_i + v_i \Delta t + \frac{1}{8} (5a_i - a_i^{old}) (\Delta t)^2 \quad (\text{A.32})$$

e

$$v_i = v_i + \frac{1}{8} (3a_i + 6a_i^{old} - a_i^{veryold}) \Delta t. \quad (\text{A.33})$$

A aceleração a_i é calculada em cada passo conforme descrito em (A.25) e (A.26), Δt é o intervalo entre as iterações (2 fs) e os termos a_i^{old} e $a_i^{veryold}$ correspondem, respectivamente, ao resultado de a_i para a primeira e segunda iterações anteriores de modo que a cada nova iteração

$$a_i^{old} = a_i \quad (A.34)$$

e

$$a_i^{veryold} = a_i^{old}. \quad (A.35)$$

Naturalmente, as equações correspondem à cordenada cartesiana x e deve-se resolver equações similares para as coordenadas y e z [89].

APÊNDICE B - EQUAÇÕES UTILIZADAS PELO SOFTWARE CHEMBIO3D ULTRA 12.0 PARA CÁLCULOS MM2**B.1 COMPRESSÃO E ESTIRAMENTO DE LIGAÇÕES:**

$$E_s = 71,94 \sum_{\text{ligações}} K_s [(l - l_0)^2 + CS(l - l_0)^3 + QS(l - l_0)^4] \quad (\text{B.1})$$

Os parâmetros K_s dependem de cada par atômico ligante e podem ser encontrados no *software* ChemBio 3D 12.0. A constante 71,94 é um fator de conversão de erg/mol para kcal/mol. A descrição da compressão e estiramento de ligações através de um potencial parabólico falha quando as ligações são estiradas para além de seu ponto de dissociação e, como apresentado no Apêndice A (seção A.8.1), uma solução seria adotar um potencial de Morse. No entanto, verifica-se que este potencial aumenta muito o tempo computacional necessário para se obter os resultados. Como alternativa, utiliza-se uma combinação de termos cúbicos e quárticos para que a função se aproxime ao máximo de um potencial de Morse. As constantes CS e QS significam *cubic stretching* e *quartic stretching* e podem ser encontradas em uma tabela específica no próprio *software*. O termo cúbico permite o formato assimétrico do potencial, possibilitando ao programa lidar com ligações fortemente estiradas. Todavia, ligações extremamente deformadas também não são bem descritas com o potencial cúbico e, por isso, faz-se necessária a utilização do termo quártico.

B.2 FLEXÃO ANGULAR ENTRE DUAS LIGAÇÕES CONTÍGUAS

$$E_b = 0,02191418 \sum_{\text{ângulos}} K_b(\theta - \theta_0)^2 + SF(\theta - \theta_0)^6 \quad (\text{B.2})$$

A constante 0,02191418 é tal que a unidade do resultado seja kcal/mol. Os parâmetros são designados para cada tríade atômica com base nos tipos atômicos (C–C–C, C–O–C ou C–C–H, por exemplo). Adicionalmente, os ângulos de equilíbrio também dependem das ligações realizadas pelo átomo central, de modo que existem três possibilidades: XH₂, onde o átomo central está ligado a dois átomos de hidrogênio – utilizado, por exemplo, para descrever o ângulo C–C–C em uma molécula de propano; XRH, onde o átomo central se liga a um átomo de hidrogênio e a um radical, como é o caso do ângulo C–C–C na molécula de isobutano; E, finalmente, XR₂, para casos onde o átomo central se liga a dois radicais, adequado para a descrição do 2,2-dimetilpropano, por exemplo. Assim, a tabela de parâmetros específica para este caso, encontrada no *software*, apresenta, além de K_b , as três opções para os ângulos de equilíbrio.

Para lidar com grandes deformações angulares com relação ao valor de equilíbrio é adicionado um termo sêxtico cuja constante SF , denominada *sextic bending constant*, pode ser encontrada no *software*.

Existem três tabelas de parâmetros presentes no programa e utilizadas para a descrição das flexões angulares: uma relativa aos parâmetros de flexão propriamente ditos, uma para a descrição de flexões em anéis de três membros, e uma para descrever as flexões em anéis de quatro membros. Há, ainda, três

constantes de força adicionais para processos de flexão angular específicas para átomos de carbono ligados a um ou dois átomos de hidrogênio. Estas constantes K_b são:

- *-CHR- Bending K for 1-1-1 angles;*
- *-CHR- Bending K for 1-1-1 angles in 4-membered rings;*
- *-CHR- Bending K for 22-22-22 angles in 3-membered rings.*

Os números se referem aos tipos atômicos. A constante relativa a ângulos 1-1-1 permite maior acurácia na descrição de interações -CHR- para átomos tipo 1 (C alceno) e tipo 2 (C alceno). É importante notar que este já é o valor padrão de K_b nos cálculos. No entanto, a possibilidade de ajuste da constante de força para o caso específico onde há um ou dois hidrogênios ligados ao carbono central possibilita maior controle do pesquisador sobre o processo de simulação, além de permitir a obtenção de maior fidelidade nos dados, tanto para o caso do alceno quanto para o alceno. O mesmo ocorre para as constantes relativas a ângulos 1-1-1 em anéis de quatro membros e 22-22-22 (22 é o tipo atômico referente ao ciclopropano) em anéis de três membros. Neste trabalho, no entanto, não houve necessidade de alteração dos parâmetros originais utilizados pelo programa.

B.3 TORÇÃO MOLECULAR

$$E_{\omega} = \sum_{\text{torções}} \frac{1}{2} V_1 (1 + \cos \omega) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\omega) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega) \quad (\text{B.3})$$

As constantes V_1 , V_2 e V_3 são apresentadas, com base nos tipos atômicos de cada quarteto, em tabela específica no próprio programa.

B.4 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

$$E_{VDW} = \sum_{i,j}^N \varepsilon \left(2,90 \times 10^5 e^{-\left(\frac{12,5}{R}\right)} - 2,25R^{-6} \right), \quad (\text{B.4})$$

onde

$$R = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}. \quad (\text{B.5})$$

r_{ij} é a distância entre os átomos interagentes, R_i^* e R_j^* são os raios de VDW de cada átomo e ε é a profundidade do poço de potencial. R^* e ε são obtidos a partir de uma tabela do *software*. É importante ressaltar que os valores do raio de VDW presentes na tabela de tipos atômicos (também presente no programa) são usados somente para gerar o modelo renderizado que é exibido em tela e, portanto, não são os mesmo utilizados nos cálculos das interações.

A curtas distâncias a equação (B.4) favorece interações repulsivas sobre atrativas. Para compensar este efeito, nessas condições ($R = 3,311$) o termo utilizado para descrever a interação é

$$E_{VDW} = 336,176 \sum_{ij} \epsilon R^{-2}. \quad (\text{B.6})$$

Para descrever corretamente interações onde a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos é grande e também para ajustar os parâmetros de modo que correções relativas às ligações de hidrogênio sejam computadas, são utilizados os valores presentes em uma tabela específica no programa.

B.5 INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS

O *software* ChemBio3D calcula as interações eletrostáticas a partir de três contribuições distintas: carga/carga, dipolo/dipolo e dipolo/carga. Os parâmetros das equações estão descritos na seção A.6.

B.5.1 Contribuição carga/carga

$$E_{cc} = 332,05382 \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D_q r_{ij}}, \quad (\text{B.7})$$

com o valor 332,05382 responsável por realizar a conversão de unidade para kcal/mol.

B.5.2 Contribuição dipolo/dipolo

$$E_{dd} = 14,388 \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j). \quad (\text{B.8})$$

O valor 14,388 realiza a conversão de erg/mol para kcal/mol.

B.5.3 Contribuição dipolo/carga

$$E_{dc} = 69,120 \sum_i \sum_j \frac{q_i \mu_j}{r_{ij}^2 \sqrt{D_\mu D_q}} (\cos \alpha_j), \quad (\text{B.9})$$

O valor 69,120 realiza a conversão do resultado para kcal/mol.

Os parâmetros relacionados aos dipolos, μ , são armazenados na tabela referente a estiramentos e compressões de ligações. Os valores de carga, quando não especificados pelo usuário, são retirados da tabela referente aos tipos atômicos. As constantes dielétricas, por sua vez, podem ser encontradas na tabela de constantes. Todas estas tabelas são encontradas diretamente no *software*.

B.6 FLEXÃO ANGULAR FORA DO PLANO SP²

Este termo é um refinamento do termo referente às flexões angulares e é utilizado em casos específicos (ver seção A.8.2). Será apresentada aqui somente a parte relativa ao ajuste fino, excluindo a parte já conhecida, referente às flexões:

$$E_{oop} = k_{oop}^b [(\chi - \chi^0)^2 + SF(\chi - \chi^0)^6]. \quad (\text{B.10})$$

As constantes de força referente a este processo são armazenadas na tabela referente a flexão angular fora do plano sp^2 . A constante sêxtica SF é a mesma utilizada na descrição de flexões angulares, denominada *sextic bending constant*. Todos os valores das constantes e suas tabelas correspondentes são armazenados diretamente no *software*.

B.7 ACOPLAMENTOS ENTRE ESTIRAMENTOS E FLEXÕES

$$E_{acopl.} = \sum_{acopl.} \frac{1}{2} k_{sb} (r - r^0)(\theta - \theta_0) \quad (\text{B.11})$$

A constante k_{sb} depende da tríade de átomos envolvida no acoplamento.

O *software* ChemBio 3D possui sete constantes para diferentes tipos de combinações, a saber:

- X — [B, C, N, O] — Y
- B — [B, C, N, O] — H
- X — [Al, S] — Y
- X — [Al, S] — H
- X — [Si, P] — Y
- X — [Si, P] — H
- X — [Ga, Ge, As, Se, Br] — Y

Na lista acima os átomos entre colchetes representam os possíveis átomos centrais da tríade e X e Y quaisquer átomos que não o hidrogênio. Os valores das constantes utilizadas para cada caso podem ser encontrados no próprio programa.

APÊNDICE C - ARTIGOS PUBLICADOS COMO CONSEQÜÊNCIA DO PROCESSO DE DOUTORAMENTO

C.1 ELECTRON-DRIVEN IONIZATION OF LARGE METHANOL CLUSTERS IN HELIUM NANODROPLETS

PCCP

RSC Publishing

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Electron-driven ionization of large methanol clusters in helium nanodroplets

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3577Marcelo Goulart,^{abc} Peter Bartl,^a Andreas Mauracher,^a Fabio Zappa,^c Andrew M. Ellis^{*d} and Paul Scheier^{*a}

The electron-driven ionization of helium droplets doped with pure methanol and ethanol clusters has been investigated for the first time using high resolution mass spectrometry. Large clusters are readily accessible by this route, with up to 100 alcohol molecules seen in the present study. The mass spectra for the doped helium droplets show many similarities with previous gas phase mass spectrometric studies of methanol and ethanol clusters. Thus the dominant ion products, at least for small clusters, are the protonated species $H^+(CH_3OH)_n$ and $H^+(C_2H_5OH)_n$. Likewise intra-cluster reaction is observed to produce $H^+(H_2O)(CH_3OH)_n$ and $H^+(H_2O)(C_2H_5OH)_n$ ions. However, in helium droplets the observation of consecutive intra-cluster reactions is seen with product molecules containing up to five water molecules. The evidence points towards the proton locating on H_2O to form H_3O^+ , rather than the alcohol, despite the higher proton affinity of the latter. The behaviour of the $H^+(H_2O)_m(ROH)_n$ ion signals as a function of cluster size is consistent with the most stable cluster structures arising from a central H_3O^+ ion surrounded by two or more complete five-membered rings with the constituents held in place by hydrogen bonds.

Received 30th October 2012,
Accepted 22nd January 2013

DOI: 10.1039/c3cp43826k

www.rsc.org/pccp

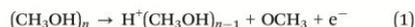
Introduction

Proton solvation is of central importance in solution chemistry. In aqueous solutions protons have high mobilities which are explained by the Grotthuss mechanism,¹ whereby the proton is transported along a network of hydrogen bonded water molecules *via* the facile interchange of two different ion cores, the Eigen ($H_9O_4^+$) and Zundel ($H_5O_2^+$) cations.^{2,3} The critical role implied here for $H^+(H_2O)_n$ clusters has made the Zundel and Eigen ions, along with their more solvated analogues, the target of numerous experimental and theoretical studies (for reviews see ref. 4–7).

Methanol is another protic solvent that exhibits a high proton mobility. The mechanistic details of this mobility are not as well understood as for water, but recent studies of small, protonated, methanol clusters using infrared spectroscopy suggest intermolecular proton transfer could be an important proton migration mechanism.⁸ This proton transfer process

appears to be assisted by a sequence of simple structural changes with relatively small activation barriers. Of course there are important differences between protonated water cluster ions and protonated methanol cluster ions, most notably the presence of a methyl group, which will inevitably impact upon the proton transfer reaction mechanism through its alteration of the network of hydrogen bonds.

One of the challenges in cluster science is to explore how structure and chemistry change with cluster size, and thereby draw parallels with behaviour in bulk solutions. The study of protonated methanol cluster ions has a history dating back many years. It was established early on that the dominant products obtained from ionization of small methanol clusters, whether by electron impact or photoionization, are the protonated cluster ions, $H^+(CH_3OH)_n$.^{9–11} Similar to water clusters, major structural changes between the neutral methanol clusters and the corresponding cations deliver excess energy into the latter which leads to rapid ejection of an OCH_3 entity, *i.e.*



Some interesting size-dependent intra-cluster chemistry has been found for protonated methanol clusters using mass spectrometry. For the protonated dimer, $H^+(CH_3OH)_2$, produced by multiphoton ionization of neutral methanol clusters,

^a Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Technikerstr. 25, A-6020 Innsbruck, Austria. E-mail: Paul.Scheier@uibk.ac.at^b CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília – DF 70040-020, Brazil^c Departamento de Física, ICE, UFJF, Campus Universitário, Juiz de Fora, MG – 36036-330, Brazil^d Department of Chemistry, University of Leicester, University Road, Leicester LE1 7RH, UK. E-mail: Andrew.Ellis@le.ac.uk

C.2 DECORATING $(C_{60})_n^+$, $N = 1 - 3$, WITH CO_2 AT LOW TEMPERATURES: STERICALLY ENHANCED PHYSISORPTION

International Journal of Mass Spectrometry 354–355 (2013) 271–274



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Mass Spectrometry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijms

Decorating $(C_{60})_n^+$, $n = 1-3$, with CO_2 at low temperatures: Sterically enhanced physisorption[☆]



A. Mauracher^{a,*}, A. Kaiser^a, M. Probst^a, S. Zöttl^a, M. Daxner^a, J. Postler^a,
M.M. Goulart^{b,c}, F. Zappa^b, D.K. Bohme^{d,**}, P. Scheier^a

^a Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Technikerstr. 25, 6020 Innsbruck, Austria

^b Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^c CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília, DF 70040-020, Brazil

^d Department of Chemistry, York University, Toronto, Ontario M3J 1P3, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 April 2013

Received in revised form 21 June 2013

Accepted 25 June 2013

Available online 3 July 2013

Dedicated to Detlef Schröder, an outstanding ion chemist and a wonderful colleague.

Keywords:

Fullerene cluster
Carbon dioxide
Steric effects in physisorption
He droplet
Nanostructure
Molecular dynamics

ABSTRACT

Multiple attachment of CO_2 to the monomer, dimer and trimer cations of C_{60} has been observed in the mass spectra of He nanodroplets sequentially doped with C_{60} and CO_2 and exposed to electron ionization at 50 eV. Remarkable anomalies were seen in the ion yield for CO_2 coverage for $(C_{60})_2^+(CO_2)_8$ and $(C_{60})_3^+(CO_2)_{1,2}$. These provide insight into the influence of steric properties on the nature of physisorption. The enhanced stabilities of $(C_{60})_2^+(CO_2)_8$ and $(C_{60})_3^+(CO_2)_{1,2}$ are attributed to physisorption inside the “groove” of the dimer and the two “dimples” in the trimer cations of C_{60} . Molecular dynamics simulations provide a qualitative assessment of the observed physisorption and a useful visualization of structural aspects.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Physisorption is a general phenomenon which is observed in any solid–fluid or solid–gas systems. It is characterized by weak bonding caused by the interaction of the induced or permanent dipole moment of the adsorbate with its own image charge in a polarizable solid. In the bound state both the geometry and the electronic structure of the atom or molecule is barely perturbed and multilayer coverage is possible. Due to the low binding energy of the adsorbates this process becomes particularly relevant at low temperatures. In the interstellar medium for example, in which temperatures are as low as 10K, physisorption of atoms

and molecules onto dust grains, including polycyclic hydrocarbon molecules, is considered to be a significant step toward molecular synthesis [1].

Isolated fullerene molecules offer a curved carbonaceous surface for the physisorption of atoms and molecules. In gas phase studies these molecules are heated, typically to temperatures >700 K, to vaporize them and they are therefore vibrationally highly excited and this prevents the adsorption of weakly bound atoms or molecules. Nevertheless, the decoration of hot fullerenes has been achieved with metal atoms in a vapor condensation source [2]. The group of Martin has reported magic numbers due to electronic and geometric [2] shell closures for metal decorated C_{60} and C_{70} [3]. In our laboratory we have very recently observed physisorption to fullerene cations at very low temperatures (370 mK). In studies of the physisorption of helium and hydrogen, C_{60}^+ and C_{70}^+ are formed by electron ionization of He nanodroplets doped with fullerenes [4] or sequentially doped with fullerenes and hydrogen [5]. In both cases a shell closure for 32 adsorbates is observed in the case of the C_{60} monomer cation.

Steric effects appear in the physisorption onto multimers of fullerenes. We have seen this clearly in a very recent investigation

[☆] This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivative Works License, which permits non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

* Corresponding author. Tel.: +43 51250752670; fax: +43 5125072932.

** Corresponding author. Tel.: +1 (416) 736 2100x66188; fax: +1 (416) 736 5936.

E-mail addresses: andreas.mauracher@uibk.ac.at (A. Mauracher), dkbohme@yorku.ca (D.K. Bohme).

C.3 DISSOCIATIVE ELECTRON ATTACHMENT TO THE NITROAMINE HMX (OCTAHYDRO-1,3,5,7-TETRANITRO-1,3,5,7-TETRAZOCINE)



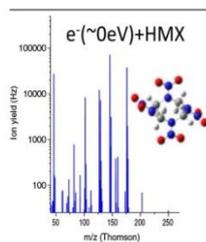
© American Society for Mass Spectrometry, 2013

J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2013) 24:744–752
DOI: 10.1007/s13361-013-0588-y

RESEARCH ARTICLE

Dissociative Electron Attachment to the Nitroamine HMX (Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine)

Johannes Postler,¹ Marcelo M. Goulart,^{1,3} Carolina Matias,¹ Andreas Mauracher,¹
Filipe Ferreira da Silva,² Paul Scheier,¹ Paulo Limão-Vieira,² Stephan Denifl¹

¹Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Technikerstr. 25 / 3, A-6020 Innsbruck, Austria²Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal³CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília, DF 70040-020 Brazil

Abstract. In the present study, dissociative electron attachment (DEA) measurements with gas phase HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, $C_4H_8N_8O_8$, have been performed by means of a crossed electron-molecular beam experiment. The most intense signals are observed at 46 and 176 u and assigned to NO_2^- and $C_3H_6N_5O_4^-$, respectively. Anion efficiency curves for 15 negatively charged fragments have been measured in the electron energy region from about 0–20 eV with an energy resolution of ~ 0.7 eV. Product anions are observed mainly in the low energy region, near 0 eV, arising from surprisingly complex reactions associated with multiple bond cleavages and structural and electronic rearrangement. The remarkable instability of HMX towards electron

attachment with virtually zero kinetic energy reflects the highly explosive nature of this compound. Substantially different intensity ratios of resonances for common fragment anions allow distinguishing the nitroamines HMX and royal demolition explosive molecule (RDX) in negative ion mass spectrometry based on free electron capture.

Key words: Free electron attachment, Explosives, Dissociation, Nitroamines

Received: 10 December 2012/Revised: 10 January 2013/Accepted: 17 January 2013/Published online: 13 March 2013

Introduction

The constant and actual need for detection of explosives and the development of techniques to distinguish them among several other similar yet unperilous substances has increased over the last years because of the high risk of terrorist attacks. One of the key issues is the fast capability to distinguish explosives amongst a background of other nitrogen-containing compounds. A large variety of mass spectrometric methods have been suggested for rapid explosive detection, including laser photon ionization [1, 2], ion mobility spectrometry [3, 4], chemical ionization mass spectrometry [5, 6], proton transfer reaction mass spectrometry [7, 8], and negative ion mass spectrometry based on free electron capture [9–12] (see also the extensive review by Moore [13]). The latter method benefits from the remarkably high electron attachment cross sections of explosive compounds. In recent years, a series of studies

on dissociative electron attachment (DEA) to several nitro compounds used as explosives have been undertaken [14–24]. These investigations have been performed in crossed electron-molecular beam experiments with high-energy resolution (~ 70 meV) [20] or high sensitivity (utilizing ~ 10 μ A of electron current) [25]. These experiments have included free electron interactions with bare molecules in the gas phase [14–24] and embedded in He droplets [26]. In the former, and generally speaking, capture of an excess electron with virtually no kinetic energy leads to formation of a variety of DEA fragments reflecting therefore the explosive nature of the compounds, whereas in the latter the ultra-cold environment efficiently quenches all the gas-phase dissociation channels. DEA studies to explosives yielding NO_2^- formation, allowed considering this fragment to serve as a fingerprint for the identification of the neutral compound. However, no previous DEA study on octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, $C_4H_8N_8O_8$, commercially known as HMX, exists in the literature to our best knowledge. HMX is a powerful and relatively insensitive nitroamine high explosive and chemically related to Royal Demolition Explosive (RDX). HMX and RDX are nitroamine polymers

Correspondence to: Paulo Limão-Vieira; e-mail: plimaovieira@fct.unl.pt, Stephan Denifl; e-mail: stephan.denifl@uibk.ac.at

C.4 ORDERED PHASES OF ETHYLENE ADSORBED ON CHARGED FULLERENES AND THEIR AGGREGATES

CARBON 69 (2014) 206–220

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Ordered phases of ethylene adsorbed on charged fullerenes and their aggregates [☆]



Samuel Zöttl ^a, Alexander Kaiser ^a, Matthias Daxner ^a, Marcelo Goulart ^a,
Andreas Mauracher ^a, Michael Probst ^a, Frank Hagelberg ^b, Stephan Denifl ^a,
Paul Scheier ^{a,*}, Olof Echt ^{a,c,*}

^a Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, University of Innsbruck, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck, Austria

^b Department of Physics and Astronomy, East Tennessee State University, Johnson City, TN 37614, USA

^c Department of Physics, University of New Hampshire, Durham, NH 03824, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 October 2013

Accepted 3 December 2013

Available online 12 December 2013

ABSTRACT

In spite of extensive investigations of ethylene adsorbed on graphite, bundles of nanotubes, and crystals of fullerenes, little is known about the existence of commensurate phases; they have escaped detection in almost all previous work. Here we present a combined experimental and theoretical study of ethylene adsorbed on free C₆₀ and its aggregates. The ion yield of (C₆₀)_m(C₂H₄)_n⁺ measured by mass spectrometry reveals a propensity to form a structurally ordered phase on monomers, dimers and trimers of C₆₀ in which all sterically accessible hollow sites over carbon rings are occupied. Presumably the enhancement of the corrugation by the curvature of the fullerene surface favors this phase which is akin to a hypothetical 1 × 1 phase on graphite. Experimental data also reveal the number of molecules in groove sites of the C₆₀ dimer through tetramer. The identity of the sites, adsorption energies and orientations of the adsorbed molecules are determined by molecular dynamics calculations based on quantum chemical potentials, as well as density functional theory. The decrease in orientational order with increasing temperature is also explored in the simulations whereas in the experiment it is impossible to vary the temperature.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The corrugation of the graphite surface has profound effects on the structure of adsorbates. Many electronically closed-shell atoms (He, Kr and Xe) and molecules (e.g., H₂, N₂, CO, CO₂, N₂O, CH₄) prefer hollow adsorption sites; for a certain range of coverage and temperature the adsorbate prefers the commensurate $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ phase in which one third of all hollow sites are occupied [1,2]. The distance between

adsorbate molecules in this phase is $\sqrt{3}$ times the distance between adjacent hollow sites, or 4.26 Å. The coverage in this phase is 0.0637 molecules/Å² which is often referred to as a coverage $x = 1$ in dimensionless units; the average area occupied per molecule is 15.7 Å². For small atoms or molecules such as He or H₂ a coverage $x = 1$ does not yet complete a monolayer. Additional particles may be squeezed in resulting in loss of structural order or the formation of higher-order commensurate phases. However, the three times denser

[☆] This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivative Works License, which permits non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

* Corresponding authors. Address: Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, University of Innsbruck, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck, Austria. Fax: +1 603 862 2998.

E-mail addresses: paul.scheier@uibk.ac.at (P. Scheier), olof.echt@unh.edu (O. Echt).

0008-6223/\$ - see front matter © 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.017>

VII. Referências

7 REFERÊNCIAS

1. Spitzer, L., *BEHAVIOR OF MATTER IN SPACE*. *Astrophysical Journal*, 1954. **120**(1): p. 1-17.
2. Herbst, E. and E.F. van Dishoeck, *Complex Organic Interstellar Molecules*. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 2009. **47**(1): p. 427-480.
3. Ferriere, K.M., *The interstellar environment of our galaxy*. *Reviews of Modern Physics*, 2001. **73**(4): p. 1031-1066.
4. Watson, W.D., *Interstellar molecule reactions*. *Reviews of Modern Physics*, 1976. **48**(4): p. 513-552.
5. Turner, B.E., *RECENT PROGRESS IN ASTROCHEMISTRY*. *Space Science Reviews*, 1989. **51**(3-4): p. 235-337.
6. Liszt, H. and R. Lucas, *Comparative chemistry of diffuse clouds. IV : CH*. *Astronomy & Astrophysics*, 2002. **391**(2): p. 693-704.
7. Weinreb, S., et al., *Radio Observations of OH in the Interstellar Medium*. *Nature*, 1963. **200**(4909): p. 829-831.
8. Lovas, F.J., *NIST recommended rest frequencies for observed interstellar molecular microwave transitions - 2002 revision*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2004. **33**(1): p. 177-355.
9. Barrett, A.H., M.L. Meeks, and S. Weinreb, *MICROWAVE DETECTION OF OH IN INTERSTELLAR MEDIUM*. *Astronomical Journal*, 1964. **69**(2): p. 134.
10. Goddard Space Flight Center. *Interstellar Molecules*. 2013 12 de agosto de 2013].
11. Universität zu Köln, *Molecules in Space*. 2013: <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.
12. Herbst, E. and W. Klemperer, *The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds*. *Astrophysical Journal*, 1973. **185**.
13. Snow, T.P. and V.M. Bierbaum, *Ion Chemistry in the Interstellar Medium*, in *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2008. p. 229-259.
14. Abel, G.O., D. Morrison, and S.C. Wolf, *Exploration of the Universe*. 1993, Philadelphia: Saunders Coll.
15. Herbst, E., *Chemistry in the Interstellar Medium*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995. **46**(1): p. 27-54.
16. Herbst, E., *THE CHEMISTRY OF INTERSTELLAR SPACE*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1990. **29**(6): p. 595-608.
17. Spitzer, L., *Physical Processes in the Interstellar Medium*. 1978: John Wiley & Sons.
18. Herbst, E., *The chemistry of interstellar space*. *Chemical Society Reviews*, 2001. **30**(3): p. 168-176.
19. Nejad, L.A.M. and T.J. Millar, *CHEMICAL MODELING OF MOLECULAR SOURCES .5. IRC + 10216*. *Astronomy & Astrophysics*, 1987. **183**(2): p. 279-286.
20. Hollenbach, D.J. and H.A. Thronson Jr, *Interstellar Processes*. *Astrophysics and Space Science Library (Book 134)*, ed. D.J. Hollenbach and H.A. Thronson Jr. 1987: Springer. 824.
21. Bohme, D.K., *Multiply-charged ions and interstellar chemistry*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(41): p. 18253-18263.
22. Shull, J.M. and S. Beckwith, *INTER-STARLAR MOLECULAR-HYDROGEN*. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 1982. **20**: p. 163-190.
23. Millar, T.J. and D.A. Williams. *Rate coefficients in astrochemistry*. in *Conference on reactive rate coefficients in astrochemistry*. 1987. Manchester: Springer.
24. Saito, M. and Y. Kimura, *ORIGIN OF ORGANIC GLOBULES IN METEORITES: LABORATORY SIMULATION USING AROMATIC HYDROCARBONS*. *Astrophysical Journal Letters*, 2009. **703**(2): p. L147-L151.

25. Rapacioli, M., C. Joblin, and P. Boissel, *Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions*. *Astronomy & Astrophysics*, 2005. **429**(1): p. 193-204.
26. Sabbah, H., et al., *Understanding reactivity at very low temperatures: The reactions of oxygen atoms with alkenes*. *Science*, 2007. **317**(5834): p. 102-105.
27. Shannon, R.J., et al., *Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling*. *Nature Chemistry*, 2013. **5**(9): p. 745-749.
28. Smith, I.W.M., et al., *The temperature-dependence of rapid low temperature reactions: experiment, understanding and prediction*. *Faraday Discussions*, 2006. **133**: p. 137-156.
29. Smith, I.W.M. and A.R. Ravishankara, *Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(19): p. 4798-4807.
30. Froebrich, D. and J. Rowles. *The Structure of Molecular Clouds*. in *Interstellar Matter and Star Formation: A Multi-wavelength Perspective*. 2009. TIFR National Balloon Facility, Hyderabad, India.
31. Wakker, B.P. and P. Richter, *Our Growing Breathing Galaxy*, in *Scientific American*. 2004.
32. Reynolds, R.J., *The Gas Between the Stars*, in *Scientific American*. 2002.
33. Kramers, H.A. and D. ter Haar, *Condensation in interstellar space*. *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 1946. **10**.
34. Bates, D.R. and L. Spitzer, *THE DENSITY OF MOLECULES IN INTERSTELLAR SPACE*. *Astrophysical Journal*, 1951. **113**(3): p. 441-463.
35. Carruthers, G.R., *ROCKET OBSERVATION OF INTERSTELLAR MOLECULAR HYDROGEN*. *Astrophysical Journal*, 1970. **161**(2): p. L81-5.
36. Gould, R.J. and E.E. Salpeter, *INTERSTELLAR ABUNDANCE OF HYDROGEN MOLECULE .1. BASIC PROCESSES*. *Astrophysical Journal*, 1963. **138**(2): p. 393-407.
37. Hollenbach, D.J. and E.E. Salpeter, *SURFACE RECOMBINATION OF HYDROGEN MOLECULES*. *Astrophysical Journal*, 1971. **163**(1): p. 155-164.
38. Watson, W.D. and E.E. Salpeter, *MOLECULE FORMATION ON INTERSTELLAR GRAINS*. *Astrophysical Journal*, 1972. **174**(2): p. 321-340.
39. Watson, W.D. and E.E. Salpeter, *ABUNDANCES OF INTERSTELLAR MOLECULES*. *Astrophysical Journal*, 1972. **175**(3): p. 659-671.
40. Solomon, P.M. and W. Klemperer, *FORMATION OF DIATOMIC-MOLECULES IN INTERSTELLAR CLOUDS*. *Astrophysical Journal*, 1972. **178**(2): p. 389-421.
41. Herbst, E. and W. Klemperer, *FORMATION AND DEPLETION OF MOLECULES IN DENSE INTERSTELLAR CLOUDS*. *Astrophysical Journal*, 1973. **185**(2): p. 505-533.
42. Routly, P.M. and L. Spitzer, *A COMPARISON OF THE COMPONENTS IN INTERSTELLAR SODIUM AND CALCIUM*. *Astrophysical Journal*, 1952. **115**(2): p. 227-243.
43. Friberg, P., et al., *METHANOL IN DARK CLOUDS*. *Astronomy & Astrophysics*, 1988. **195**(1-2): p. 281-289.
44. Smith, I.W.M., E. Herbst, and Q. Chang, *Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures: a new network and first results for TMC-1*. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2004. **350**(1): p. 323-330.
45. Turner, B.E., *The physics and chemistry of small translucent molecular clouds. XI. Methanol*. *Astrophysical Journal*, 1998. **501**(2): p. 731-748.
46. Larson, R.B., *The physics of star formation*. *Reports on Progress in Physics*, 2003. **66**(10): p. 1651-1697.
47. V. A. Ambartsumian— *a life in science*. *Astrophysics*, 2008. **51**(3): p. 280-293.
48. Maret, S., et al., *CH₃OH abundance in low mass protostars*. *Astronomy & Astrophysics*, 2005. **442**(2): p. 527-538.

49. Jorgensen, J.K., F.L. Schoier, and E.F. van Dishoeck, *H₂CO and CH₃OH abundances in the envelopes around low-mass protostars*. *Astronomy & Astrophysics*, 2005. **437**(2): p. 501-515.
50. van der Tak, F.F.S., E.F. van Dishoeck, and P. Caselli, *Abundance profiles of CH₃OH and H₂CO toward massive young stars as tests of gas-grain chemical models*. *Astronomy & Astrophysics*, 2000. **361**(1): p. 327-339.
51. Menten, K.M., et al., *METHANOL IN THE ORION REGION .1. MILLIMETER-WAVE OBSERVATIONS*. *Astronomy & Astrophysics*, 1988. **198**(1-2): p. 253-266.
52. Garrod, R.T., S.L.W. Weaver, and E. Herbst, *Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model*. *Astrophysical Journal*, 2008. **682**(1): p. 283-302.
53. Wirström, E.S., et al., *Observational tests of interstellar methanol formation*. *Astronomy & Astrophysics*, 2011. **533**.
54. Whittet, D.C.B., et al., *OBSERVATIONAL CONSTRAINTS ON METHANOL PRODUCTION IN INTERSTELLAR AND PREPLANETARY ICES*. *Astrophysical Journal*, 2011. **742**(1).
55. Garrod, R., et al., *Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? The case of methanol*. *Faraday Discussions*, 2006. **133**: p. 51-62.
56. Charnley, S.B., et al., *INTERSTELLAR ALCOHOLS*. *Astrophysical Journal*, 1995. **448**(1): p. 232-239.
57. Laas, J.C., et al., *CONTRIBUTIONS FROM GRAIN SURFACE AND GAS PHASE CHEMISTRY TO THE FORMATION OF METHYL FORMATE AND ITS STRUCTURAL ISOMERS*. *Astrophysical Journal*, 2011. **728**(1).
58. Millar, T.J., et al., *THE DETECTION OF ETHANOL IN W51M*. *Astronomy & Astrophysics*, 1988. **205**(1-2): p. L5-L7.
59. Turner, B.E., *A MOLECULAR LINE SURVEY OF SAGITTARIUS-B2 AND ORION-KL FROM 70 TO 115 GHZ .2. ANALYSIS OF THE DATA*. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 1991. **76**(2): p. 617-686.
60. Herbst, E. and C.M. Leung, *GAS-PHASE PRODUCTION OF COMPLEX HYDROCARBONS, CYANOPOLYINES, AND RELATED-COMPOUNDS IN DENSE INTERSTELLAR CLOUDS*. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 1989. **69**(2): p. 271-300.
61. Millar, T.J., E. Herbst, and S.B. Charnley, *THE FORMATION OF OXYGEN-CONTAINING ORGANIC-MOLECULES IN THE ORION COMPACT RIDGE*. *Astrophysical Journal*, 1991. **369**(1): p. 147-156.
62. Charnley, S.B., A. Tielens, and T.J. Millar, *ON THE MOLECULAR COMPLEXITY OF THE HOT CORES IN ORION-A - GRAIN SURFACE-CHEMISTRY AS THE LAST REFUGE OF THE SCOUNDREL*. *Astrophysical Journal*, 1992. **399**(1): p. L71-L74.
63. Cami, J., et al., *Detection of C-60 and C-70 in a Young Planetary Nebula*. *Science*, 2010. **329**(5996): p. 1180-1182.
64. Snow, T.P. and C.G. Seab, *A search for interstellar and circumstellar C₆₀*. *Astronomy & Astrophysics*, 1989. **213**.
65. Berne, O. and A.G.G.M. Tielens, *Formation of buckminsterfullerene (C-60) in interstellar space*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012. **109**(2): p. 401-406.
66. Dass, C., *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. 1a. ed. 2007: Wiley-Interscience.
67. Garvey, J.F., W.J. Herron, and G. Vaidyanathan, *PROBING THE STRUCTURE AND REACTIVITY OF HYDROGEN-BONDED CLUSTERS OF THE TYPE (M)(N)(H₂O)H⁺, VIA THE OBSERVATION OF MAGIC NUMBERS*. *Chemical Reviews*, 1994. **94**(7): p. 1999-2014.
68. Wei, S., et al., *METALLOCARBOHEDRENES AS A CLASS OF STABLE NEUTRAL CLUSTERS - FORMATION MECHANISM OF M₈C₁₂ (M = TI AND V)*. *Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(11): p. 4166-4168.
69. Ryan, K.R., L.W. Sieck, and J.H. Futrell, *ION-MOLECULE REACTIONS IN METHANOL + ETHANOL*. *Journal of Chemical Physics*, 1964. **41**(1): p. 111-116.
70. Munson, M.S.B., *REACTIONS OF GASEOUS BRONSTED ACIDS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1965. **87**(23): p. 5313-5317.

71. Sieck, L.W., F.P. Abramson, and J.H. Futrell, *MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF ION-MOLECULE REACTIONS OF ETHANOL AND METHANOL*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(8): p. 2859-2867.
72. Morgan, S. and A.W. Castleman, *EVIDENCE OF DELAYED INTERNAL ION MOLECULE REACTIONS FOLLOWING THE MULTIPHOTON IONIZATION OF CLUSTERS - VARIATION IN REACTION CHANNELS IN METHANOL WITH DEGREE OF SOLVATION*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(10): p. 2867-2870.
73. Morgan, S., R.G. Keesee, and A.W. Castleman, *REACTIONS OF METHANOL CLUSTERS FOLLOWING MULTIPHOTON IONIZATION*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(11): p. 3841-3845.
74. Xia, P., et al., *Metastable decomposition of {ROH}H-n(+) cluster ions (where R=CH3 or CH3CH2)*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(30): p. 12235-12240.
75. Tsai, S.T., et al., *Photoionization of methanol dimer using a tunable vacuum ultraviolet laser*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(8): p. 3434-3440.
76. Shi, Y.J., et al., *A 118 nm vacuum ultraviolet laser/time-of-flight mass spectroscopic study of methanol and ethanol clusters in the vapor phase*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(16): p. 6990-6999.
77. Tsai, S.T., et al., *Carbon-carbon bond cleavage in the photoionization of ethanol and 1-propanol clusters*. Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(19): p. 8979-8984.
78. Shukla, A.K. and A.J. Stace, *INTERMOLECULAR ION MOLECULE REACTIONS IN CLUSTERS - THE REACTIONS OF ALIPHATIC-ALCOHOLS*. Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(9): p. 2579-2583.
79. El-shall, M.S., et al., *REACTIONS AND THERMOCHEMISTRY OF PROTONATED METHANOL CLUSTERS PRODUCED BY ELECTRON-IMPACT IONIZATION*. Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(5): p. 2045-2051.
80. Lee, S.Y., et al., *PROTON-TRANSFER REACTIONS WITHIN IONIZED METHANOL CLUSTERS - MASS-SPECTROMETRIC AND MOLECULAR-ORBITAL STUDIES*. Journal of Mass Spectrometry, 1995. **30**(7): p. 969-976.
81. Vaidyanathan, G., et al., *ARGON MEDIATED ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF ARN(CH₃OH)_M HETEROCLUSTERS*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(3): p. 1850-1858.
82. Wu, C.C., et al., *Behaviors of an excess proton in solute-containing water clusters: A case study of H⁺(CH₃OH)(H₂O)(1-6)*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(1): p. 176-188.
83. Wu, C.C., et al., *Structural isomerism and competitive proton solvation between methanol and water in H⁺(CH₃OH)(*m*)(H₂O)(*n*), *m* plus *n*=4*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(15): p. 2859-2866.
84. Suhara, K., et al., *Compatibility between methanol and water in the three-dimensional cage formation of large-sized protonated methanol-water mixed clusters*. Journal of Chemical Physics, 2007. **126**(19): p. 8.
85. Yang, S.F., et al., *Soft or hard ionization of molecules in helium nanodroplets? An electron impact investigation of alcohols and ethers*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(24): p. 4082-4088.
86. Yang, S.F., S.M. Brereton, and A.M. Ellis, *Electron impact ionization mass spectrometry of aliphatic alcohol clusters in helium nanodroplets*. International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **253**(1-2): p. 79-86.
87. Burkert, U. and N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*. Acs Monograph. 1982, USA: American Chemical Society. 340.
88. Dorsett, H. and A. White, *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*, D.o. Defence, Editor. 2000, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory: Salisbury, South Australia, Australia. p. 36.
89. CambridgeSoft, *Chem & Bio 3D 12.0 User's Manual*. 2010. 233.

90. Allinger, N.L., *Molecular Mechanics*, in *International School of Crystallography: Static and Dynamic Implications of Precise Structural Information*. 1985: Érice, Itália. p. 149-164.
91. Schupfer, P.Y. and F.O. Gulacar, *Relative stabilities of cholestadienes calculated by molecular mechanics and semi-empirical methods: application to the acid-catalyzed rearrangement reactions of cholesta-3,5-diene*. *Organic Geochemistry*, 2000. **31**(12): p. 1589-1596.
92. Wang, J.M., et al., *Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations*. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2006. **25**(2): p. 247-260.
93. Frank, J.H., et al., *Variable-Temperature H-1-NMR Studies on Two C-Glycosylflavones*. *Molecules*, 2012. **17**(7): p. 7914-7926.
94. Koole, L.H., et al., *COMPARATIVE STRUCTURAL STUDIES OF 3.1.0-FUSED 2',3'-MODIFIED BETA-D-NUCLEOSIDES BY X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, NMR-SPECTROSCOPY, AND MOLECULAR MECHANICS CALCULATIONS*. *Journal of Organic Chemistry*, 1991. **56**(24): p. 6884-6892.
95. Plavec, J., et al., *Structural studies of anti-HIV 3'-(α -fluorothymidine & 3'-(α -azidothymidine by 500 MHz 1H-NMR spectroscopy & molecular mechanics (MM2) calculations*. *Tetrahedron*, 1991. **47**(35): p. 7363-7376.
96. Yang, H.F., et al., *Self-assembled monolayer of NAD at silver surface: a Raman mapping study*. *Surface Science*, 2004. **551**(1-2): p. 1-8.
97. Ok, K., et al., *Facile Docking and Scoring Studies of Carborane Ligands with Estrogen Receptor*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013. **34**(4): p. 1051-1054.
98. Yao, J., et al., *Vesicle formation and stability in aqueous mixtures of the hydrolyzed copolymer of styrene-maleic anhydride and conventional single-tailed cationic surfactants*. *Langmuir*, 2006. **22**(23): p. 9526-9531.
99. Radovic, L.R., *The mechanism of CO₂ chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study*. *Carbon*, 2005. **43**(5): p. 907-915.
100. Allinger, N.L., *Molecular structure : understanding steric and electronic effects from molecular mechanics* Vol. 1. 2010: John Wiley & Sons.
101. Allinger, N.L. and J.T. Sprague, *CALCULATION OF STRUCTURES OF HYDROCARBONS CONTAINING DELOCALIZED ELECTRONIC SYSTEMS BY MOLECULAR MECHANICS METHOD*. *Journal of the American Chemical Society*, 1973. **95**(12): p. 3893-3907.
102. Machida, K., *Principles of Molecular Mechanics*. 1999, Tokyo e Nova Iorque: Kodansha e Wiley. 328.
103. Boyd, D.B. and K.B. Lipkowitz, *Molecular mechanics: The method and its underlying philosophy*. *Journal of Chemical Education*, 1982. **59**(4): p. 269.
104. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 2a. Edição ed. 2007: Wiley. 620.
105. Allinger, N.L. and D.Y. Chung, *CONFORMATIONAL-ANALYSIS .118. APPLICATION OF MOLECULAR-MECHANICS METHOD TO ALCOHOLS AND ETHERS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1976. **98**(22): p. 6798-6803.
106. Burkert, U., *CONFORMATIONS OF 1,3-DIOXANES USING FORCE-FIELD METHOD - NON-BINDING INTERACTIONS OF OXYGEN*. *Tetrahedron*, 1977. **33**(17): p. 2237-2242.
107. Wertz, D.H. and N.L. Allinger, *CONFORMATIONAL ANALYSIS-CI - GAUCHE-HYDROGEN INTERACTION AS BASIS OF CONFORMATIONAL-ANALYSIS*. *Tetrahedron*, 1974. **30**(12): p. 1579-1586.
108. Latimer, W.M. and W.H. Rodebush, *POLARITY AND IONIZATION FROM THE STANDPOINT OF THE LEWIS THEORY OF VALENCE*. *Journal of the American Chemical Society*, 1920. **42**(7): p. 1419-1433.
109. Taylor, R. and O. Kennard, *HYDROGEN-BOND GEOMETRY IN ORGANIC-CRYSTALS*. *Accounts of Chemical Research*, 1984. **17**(9): p. 320-326.
110. Allinger, N.L., R.A. Kok, and M.R. Imam, *Hydrogen bonding in MM2*. *Journal of Computational Chemistry*, 1988. **9**(6): p. 591-595.
111. Kroon-Batenburg, L.M.J. and J.A. Kanters, *Development of an Empirical O-H...O Hydrogen Bond Potential for MM2 Force Field Calculations*. *Journal of Molecular Structure*, 1983. **105**: p. 9.

112. Tsai, C.S., *An Introduction to Computational Biochemistry*. 2002: Wiley-Blackwell. 368.
113. Toennies, J.P. and A.F. Vilesov, *Superfluid helium droplets: A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004. **43**(20): p. 2622-2648.
114. Raciti, G., et al., *He-2 DECAY FROM EXCITED STATES: THE Ne-18 CASE*. *International Journal of Modern Physics E-Nuclear Physics*, 2011. **20**(4): p. 976-979.
115. Benenson, R.E., et al., *USE OF A LIQUID HELIUM SCINTILLATION COUNTER IN A SEARCH FOR EXCITED STATES OF 5HE BY ELASTIC SCATTERING OF 22- TO 29-MEV NEUTRONS*. *Nuclear Instruments & Methods*, 1965. **37**(2): p. 340-344.
116. Ter-Akopian, G.M., et al., *New insights into the resonance states of 5H and 5He*, in *The 4th International Conference on Exotic Nuclei and Atomic Masses*, C. Gross, W. Nazarewicz, and K. Rykaczewski, Editors. 2005, Springer Berlin Heidelberg. p. 315-320.
117. Lu, Z.-T. and P. Mueller, *Simple Atom, Extreme Nucleus-Laser Trapping and Probing of 6He and 8He*. *Nuclear Physics News*, 2009. **19**(1): p. 28-32.
118. Rogachev, G.V., et al., *Isobaric analog states as a tool for spectroscopy of exotic nuclei*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005. **241**(1-4): p. 977-982.
119. Denby, D.H., et al., *Ground state energy and width of (7)He from (8)Li proton knockout*. *Physical Review C*, 2008. **78**(4): p. 6.
120. Aksyutina, Y., et al., *Properties of the He-7 ground state from He-8 neutron knockout*. *Physics Letters B*, 2009. **679**(3): p. 191-196.
121. Baumann, G., et al., *PRODUCTION OF NUCLEI 8/2HE IN HIGH-ENERGY REACTIONS WITH NUCLEI OF NUCLEAR EMULSION*. *Nuovo Cimento B*, 1967. **51**(2): p. 483-486.
122. Golovkov, M.S., et al., *Properties of low-lying He-9 state*. *European Physical Journal-Special Topics*, 2007. **150**: p. 23-26.
123. Korshennikov, A.A., et al., *Observation of 10He*. *Physics Letters B*, 1994. **326**(1-2): p. 31-36.
124. Ostrowski, A.N., et al., *Spectroscopy of 10He*. *Physics Letters B*, 1994. **338**(1): p. 13-19.
125. Simon, F., *Behaviour of Condensed Helium near Absolute Zero*. *Nature*, 1934. **133**: p. 529.
126. Pekeris, C.L., *THE ZERO-POINT ENERGY OF HELIUM*. *Physical Review*, 1950. **79**(5): p. 884-885.
127. Kapitza, P., *Viscosity of Liquid Helium below the λ -Point*. *Nature*, 1938. **171**: p. 74.
128. Bijl, A., J. de Boer, and A. Michels, *Properties of liquid helium II*. *Physica*, 1941. **8**(7): p. 655-675.
129. Leidlmaier, C., *Electron Driven Reactions in ultracold Fullerene complexes*, in *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik*. 2011, Leopold Franzens Universität Innsbruck: Innsbruck.
130. Toennies, J.P., A.F. Vilesov, and K.B. Whaley, *Superfluid helium droplets: An ultracold nanolaboratory*. *Physics Today*, 2001. **54**(2): p. 31-37.
131. Northby, J.A., *Experimental studies of helium droplets*. *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**(22): p. 10065-10077.
132. Haberland, H., *Clusters of Atoms and Molecules II*. Springer Series in Chemical Physics 56. 1994, Berlin: Springer-Verlag. 414.
133. Grisenti, R.E., et al., *Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating*. *Physical Review Letters*, 2000. **85**(11): p. 2284-2287.
134. Lewerenz, M., *Structure and energetics of small helium clusters: Quantum simulations using a recent perturbational pair potential*. *Journal of Chemical Physics*, 1997. **106**(11): p. 4596-4603.
135. Hartmann, M., et al., *ROTATIONALLY RESOLVED SPECTROSCOPY OF SF6 IN LIQUID-HELIUM CLUSTERS - A MOLECULAR PROBE OF CLUSTER TEMPERATURE*. *Physical Review Letters*, 1995. **75**(8): p. 1566-1569.
136. Buchenau, H., et al., *MASS-SPECTRA AND TIME-OF-FLIGHT DISTRIBUTIONS OF HELIUM CLUSTER BEAMS*. *Journal of Chemical Physics*, 1990. **92**(11): p. 6875-6889.
137. Harms, J., J.P. Toennies, and E.L. Knuth, *Droplets formed in helium free-jet expansions from states near the critical point*. *Journal of Chemical Physics*, 1997. **106**(8): p. 3348-3357.

138. Buchenau, H., J.P. Toennies, and J.A. Northby, *EXCITATION AND IONIZATION OF HE-4 CLUSTERS BY ELECTRONS*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(11): p. 8134-8148.
139. Grisenti, R.E. and J.P. Toennies, *Cryogenic microjet source for orthotropic beams of ultralarge superfluid helium droplets*. Physical Review Letters, 2003. **90**(23).
140. van Hove, W., et al., *Breakup of diminutive Rayleigh jets*. Physics of Fluids, 2010. **22**(12).
141. Scheidemann, A., J.P. Toennies, and J.A. Northby, *CAPTURE OF NEON ATOMS BY HE-4 CLUSTERS*. Physical Review Letters, 1990. **64**(16): p. 1899-1902.
142. Vongehr, S., et al., *Growing ultracold sodium clusters by using helium nanodroplets*. Chemical Physics Letters, 2002. **353**(1-2): p. 89-94.
143. Ancilotto, F., G. DeToffol, and F. Toigo, *Sodium dimers on the surface of liquid He-4*. Physical Review B, 1995. **52**(22): p. 16125-16129.
144. Ancilotto, F., P.B. Lerner, and M.W. Cole, *Physics of solvation*. Journal of Low Temperature Physics, 1995. **101**(5-6): p. 1123-1146.
145. Toennies, J.P. and A.F. Vilesov, *Spectroscopy of atoms and molecules in liquid helium*. Annual Review of Physical Chemistry, 1998. **49**: p. 1-41.
146. Knuth, E.L. and U. Henne, *Average size and size distribution of large droplets produced in a free-jet expansion of a liquid*. Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(5): p. 2664-2668.
147. Denifl, S., et al., *Ion-Molecule Reactions in Helium Nanodroplets Doped with C-60 and Water Clusters*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(47): p. 8940-8943.
148. Henne, U. and J.P. Toennies, *Electron capture by large helium droplets*. Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(22): p. 9327-9338.
149. Callicoatt, B.E., et al., *Fragmentation of ionized liquid helium droplets: A new interpretation*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(23): p. 10195-10200.
150. Harms, J., J.P. Toennies, and F. Dalfovo, *Density of superfluid helium droplets*. Physical Review B, 1998. **58**(6): p. 3341-3350.
151. Callicoatt, B.E., et al., *Capture and ionization of argon within liquid helium droplets*. Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(22): p. 9371-9382.
152. Halberstadt, N. and K.C. Janda, *The resonant charge hopping rate in positively charged helium clusters*. Chemical Physics Letters, 1998. **282**(5-6): p. 409-412.
153. Scheidemann, A., B. Schilling, and J.P. Toennies, *ANOMALIES IN THE REACTIONS OF HE+ WITH SF6 EMBEDDED IN LARGE HE-4 CLUSTERS*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(10): p. 2128-2138.
154. Mauracher, A., et al., *Electron attachment to trinitrotoluene (TNT) embedded in He droplets: complete freezing of dissociation intermediates in an extended range of electron energies*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(37): p. 8240-8243.
155. Yang, S.F., et al., *Electron impact ionization of water-doped superfluid helium nanodroplets: Observation of He(H₂O)(n)(+) clusters*. Journal of Chemical Physics, 2007. **127**(13): p. 6.
156. Leidlmair, C., et al., *Structures, Energetics, and Dynamics of Helium Adsorbed on Isolated Fullerene Ions*. Physical Review Letters, 2012. **108**(6): p. 5.
157. Schobel, H., et al., *High-resolution mass spectrometric study of pure helium droplets, and droplets doped with krypton*. European Physical Journal D, 2011. **63**(2): p. 209-214.
158. Ovchinnikov, M., et al., *Charge localization and fragmentation dynamics of ionized helium clusters*. Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(22): p. 9351-9361.
159. Gspann, J. and H. Vollmar, *EJECTION OF POSITIVE CLUSTER IONS FROM LARGE ELECTRON-BOMBARDED HE-3 OR HE-4 CLUSTERS*. Journal of Low Temperature Physics, 1981. **45**(3-4): p. 343-355.
160. Penning, F.M., *Über Ionisation durch metastabile Atome*. Naturwissenschaften, 1927. **15**(40): p. 818-818.
161. Gspann, J. and H. Vollmar, *METASTABLE EXCITATIONS OF LARGE CLUSTERS OF HE-3, HE-4 OR NE ATOMS*. Journal of Chemical Physics, 1980. **73**(4): p. 1657-1664.

162. Crosby, D.A. and J.C. Zorn, *DIPOLE POLARIZABILITY OF 2S-3(1) AND 2S-1(0) METASTABLE HELIUM MEASURED BY ELECTRIC DEFLECTION TIME-OF-FLIGHT METHOD*. *Physical Review A*, 1977. **16**(2): p. 488-491.
163. Scheidemann, A.A., V.V. Kresin, and H. Hess, *Capture of lithium by He-4 clusters: Surface adsorption, penning ionization, and formation of HeLi+*. *Journal of Chemical Physics*, 1997. **107**(8): p. 2839-2844.
164. An der Lan, L., et al., *The submersion of sodium clusters in helium nanodroplets: Identification of the surface -> interior transition*. *Journal of Chemical Physics*, 2011. **135**(4).
165. Stark, C. and V.V. Kresin, *Critical sizes for the submersion of alkali clusters into liquid helium*. *Physical Review B*, 2010. **81**(8): p. 5.
166. Echt, O., et al., *DISSOCIATION CHANNELS OF MULTIPLY CHARGED VANDERWAALS CLUSTERS*. *Physical Review A*, 1988. **38**(7): p. 3236-3248.
167. Schobel, H., et al., *Sequential Penning Ionization: Harvesting Energy with Ions*. *Physical Review Letters*, 2010. **105**(24): p. 4.
168. Guilhaus, M., *PRINCIPLES AND INSTRUMENTATION IN TIME-OF-FLIGHT MASS-SPECTROMETRY - PHYSICAL AND INSTRUMENTAL CONCEPTS*. *Journal of Mass Spectrometry*, 1995. **30**(11): p. 1519-1532.
169. Schöbel, H., *Ion Formation in Doped Helium Nano-Droplets*, in *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik*. 2010, Leopold Franzens Universität Innsbruck: Innsbruck.
170. Niessen, W.M.A., *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. 3a. ed. Chromatographic Science Series (Book 97). 2006: CRC Press. 632.
171. Morse, M.D., 2. *Supersonic Beam Sources*, in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, F.B. Dunning and G.H. Randall, Editors. 1996, Academic Press. p. 21-47.
172. Campargue, R., *PROGRESS IN OVEREXPANDED SUPERSONIC JETS AND SKIMMED MOLECULAR-BEAMS IN FREE-JET ZONES OF SILENCE*. *Journal of Physical Chemistry*, 1984. **88**(20): p. 4466-4474.
173. Wiza, J.L., *Microchannel plate detectors*. *Nuclear Instruments and Methods*, 1979. **162**(1-3): p. 587-601.
174. Adams, J. and B.W. Manley, *MECHANISM OF CHANNEL ELECTRON MULTIPLICATION*. *Ieee Transactions on Nuclear Science*, 1966. **NS13**(3): p. 88-99.
175. Colson, W.B., McPherson, J., and F.T. King, *HIGH-GAIN IMAGING ELECTRON MULTIPLIER*. *Review of Scientific Instruments*, 1973. **44**(12): p. 1694-1696.
176. Galvez, O., et al., *Phases of Solid Methanol*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009. **113**(14): p. 3321-3329.
177. Weng, S.X. and A. Anderson, *LATTICE-DYNAMICS OF METHANOL*. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 1992. **172**(2): p. 545-555.
178. Pradzynski, C.C., et al., *A Fully Size-Resolved Perspective on the Crystallization of Water Clusters*. *Science*, 2012. **337**(6101): p. 1529.
179. Guo, J.H., et al., *Molecular structure of alcohol-water mixtures*. *Physical Review Letters*, 2003. **91**(15): p. 4.
180. Boyd, S.L. and R.J. Boyd, *A density functional study of methanol clusters*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2007. **3**(1): p. 54-61.
181. Kazachenko, S., S. Bulusu, and A.J. Thakkar, *Methanol clusters (CH₃OH)(n): Putative global minimum-energy structures from model potentials and dispersion-corrected density functional theory*. *Journal of Chemical Physics*, 2013. **138**(22).
182. Rowley, R.L., C.M. Tracy, and T.A. Pakkanen, *Potential energy surfaces for small alcohol dimers I: Methanol and ethanol*. *Journal of Chemical Physics*, 2006. **125**(15): p. 13.
183. Rowley, R.L., C.M. Tracy, and T.A. Pakkanen, *Potential energy surfaces for small alcohol dimers I: Methanol and ethanol*. *Journal of Chemical Physics*, 2006. **125**(15).

184. Jorgensen, W.L., D.S. Maxwell, and J. TiradoRives, *Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(45): p. 11225-11236.
185. Ren, P.Y., C.J. Wu, and J.W. Ponder, *Polarizable Atomic Multipole-Based Molecular Mechanics for Organic Molecules*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2011. **7**(10): p. 3143-3161.
186. Grimme, S., et al., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. Journal of Chemical Physics, 2010. **132**(15): p. 19.
187. Torres, E. and G.A. DiLabio, *A (Nearly) Universally Applicable Method for Modeling Noncovalent Interactions Using B3LYP*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(13): p. 1738-1744.
188. Solomons, T.W.G., C.B. Fryhle, and S.A. Snyder, *Organic Chemistry*. 11 ed. 2013: Wiley. 1248.
189. Schiffino, R.S. and R.P. Merrill, *A MECHANISTIC STUDY OF THE METHANOL DEHYDRATION REACTION ON GAMMA-ALUMINA CATALYST*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(24): p. 6425-6435.
190. Jiang, S., et al., *Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2004. **25**(2): p. 185-189.
191. Hussain, S.T., et al., *Dehydration of methanol to dimethyl ether, ethylene and propylene over silica-doped sulfated zirconia*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006. **27**(11): p. 1844-1850.
192. Kochanski, E., et al., *Decades of theoretical work on protonated hydrates*, in *Advances in Quantum Chemistry, Vol. 28: Recent Advances in Computational Chemistry*, P.O. Lowdin, et al., Editors. 1997. p. 273-291.
193. Niedner-Schatteburg, G. and V.E. Bondybey, *FT-ICR studies of solvation effects in ionic water cluster reactions*. Chemical Reviews, 2000. **100**(11): p. 4059-4086.
194. Ludwig, R., *Protonated water clusters: The third dimension*. Chemphyschem, 2004. **5**(10): p. 1495-1497.
195. Chang, H.C., C.C. Wu, and J.L. Kuo, *Recent advances in understanding the structures of medium-sized protonated water clusters*. International Reviews in Physical Chemistry, 2005. **24**(3-4): p. 553-578.
196. Hiraoka, K., E.P. Grimsrud, and P. Kebarle, *GAS-PHASE ION EQUILIBRIA STUDIES OF HYDROGEN-ION IN WATER-DIMETHYL ETHER AND METHANOL-DIMETHYL ETHER MIXTURES*. Journal of the American Chemical Society, 1974. **96**(11): p. 3359-3364.
197. Kostko, O., et al., *Vacuum-ultraviolet (VUV) photoionization of small methanol and methanol-water clusters*. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(39): p. 9555-9562.
198. Herron, W.J., et al., *OBSERVATION OF MAGIC NUMBERS FOR (ROH)NH₃⁺ HETEROCLUSTERS (R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, AND CH₃CH₂CH₂) - IMPLICATIONS FOR CLUSTER ION STRUCTURE*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(10): p. 3684-3689.
199. Fileti, E.E., P. Chaudhuri, and S. Canuto, *Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes*. Chemical Physics Letters, 2004. **400**(4-6): p. 494-499.
200. Ruoff, R.S., et al., *SOLUBILITY OF C-60 IN A VARIETY OF SOLVENTS*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(13): p. 3379-3383.
201. Goulart, M., et al., *Electron-driven ionization of large methanol clusters in helium nanodroplets*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(10): p. 3577-3582.
202. Srivastava, S.K., et al., *IONIZATION OF C-60 (BUCKMINSTERFULLERENE) BY ELECTRON-IMPACT*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1993. **7**(7): p. 610-613.
203. NIST. *Livro de Química do NIST na Web*. 2013 [cited 2013 16/09/2013]; Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
204. Mulliken, R.S., *ELECTRONIC POPULATION ANALYSIS ON LCAO-MO MOLECULAR WAVE FUNCTIONS .1*. Journal of Chemical Physics, 1955. **23**(10): p. 1833-1840.

205. Javahery, G., et al., *GAS-PHASE REACTIONS OF THE BUCKMINSTERFULLERENE CATIONS C-60(.+), C-60(2+), AND C-60(.3+) WITH WATER, ALCOHOLS, AND ETHERS*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(14): p. 6295-6301.
206. Allinger, N.L., *Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods*, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, V. Gold and D. Bethell, Editors. 1976, Academic Press. p. 1-82.
207. Doucett, J.-P. and J. Weber, *Computer-Aided Molecular Design: Theory and Applications*. Primeira edição ed. Vol. 1. 1996: Academic Press.
208. Klyne, W. and V. Prelog, *DESCRIPTION OF STERIC RELATIONSHIPS ACROSS SINGLE BONDS*. Experientia, 1960. **16**(12): p. 521-523.
209. Allinger, N.L., *CONFORMATIONAL-ANALYSIS .130. MM2 - HYDROCARBON FORCE-FIELD UTILIZING V1 AND V2 TORSIONAL TERMS*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(25): p. 8127-8134.
210. Fitzwater, S. and L.S. Bartell, *REPRESENTATIONS OF MOLECULAR-FORCE FIELDS .2. MODIFIED UREY-BRADLEY FIELD AND AN EXAMINATION OF ALLINGERS GAUCHE HYDROGEN HYPOTHESIS*. Journal of the American Chemical Society, 1976. **98**(17): p. 5107-5115.
211. Thomas, H.D., K.H. Chen, and N.L. Allinger, *TOWARD A BETTER UNDERSTANDING OF COVALENT BONDS - THE MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF C-H BOND LENGTHS AND STRETCHING FREQUENCIES*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(13): p. 5887-5897.
212. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*. 2a. edição ed. the "Gold Book", ed. C.p.A.D.M.e.A. Wilkinson. 1997, Oxford: Blackwell Scientific Publications.
213. Jones, J.E., *On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1924. **106**(738): p. 463-477.
214. Halgren, T.A., *REPRESENTATION OF VANDERWAALS (VDW) INTERACTIONS IN MOLECULAR MECHANICS FORCE-FIELDS - POTENTIAL FORM, COMBINATION RULES, AND VDW PARAMETERS*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(20): p. 7827-7843.
215. Buckingham, A.D. and B.D. Utting, *INTERMOLECULAR FORCES*. Annual Review of Physical Chemistry, 1970. **21**: p. 287-316.
216. Hill, T.L., *STERIC EFFECTS .1. VANDERWAALS POTENTIAL ENERGY CURVES*. Journal of Chemical Physics, 1948. **16**(4): p. 399-404.
217. Lii, J.H. and N.L. Allinger, *MOLECULAR MECHANICS - THE MM3 FORCE-FIELD FOR HYDROCARBONS .3. THE VANDERWAALS POTENTIALS AND CRYSTAL DATA FOR ALIPHATIC AND AROMATIC-HYDROCARBONS*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(23): p. 8576-8582.
218. Williams, D.E., *REPULSION CENTER OF A BONDED HYDROGEN ATOM*. Journal of Chemical Physics, 1965. **43**(12): p. 4424-4426.
219. Young, D.C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Primeira edição ed. 2001: Wiley-Interscience.
220. Cramer, C., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2004: Wiley. 614.
221. Beeman, D., *SOME MULTISTEP METHODS FOR USE IN MOLECULAR-DYNAMICS CALCULATIONS*. Journal of Computational Physics, 1976. **20**(2): p. 130-139.
222. Brooks, C.L., M. Karplus, and B.M. Pettitt, *Proteins: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure, and Thermodynamics*. Advances in Chemical Physics (Book 75). Vol. 71. 1988: Wiley-Interscience.