



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DE UM PRODUTO NATURAL
VOLÁTIL (ISOPRENO) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPACTO DE
ELÉTRONS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

MARIA ONEIDE SILVA DE MORAES

Manaus – AM
Março/2013

MARIA ONEIDE SILVA DE MORAES

ESTUDO DA EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DE UM PRODUTO NATURAL
VOLÁTIL (ISOPRENO) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPACTO DE
ELÉTRONS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Amazonas como
parte dos requisitos necessários à
obtenção de título de Mestre em Química,
área de concentração Físico-Química.

Prof. Dr. ROBERTO BARBOSA DE CASTILHO

Orientador

Manaus – AM

Março/2013

Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA

ATA – CCPGQ

Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Química

Ata de Defesa Pública de Dissertação de Mestrado da aluna **Maria Oneide Silva de Moraes**, do Curso de Pós-Graduação em Química, realizada no dia 25 de março de 2013.

Às dez horas do dia 25 de março de 2013, no Auditório da Química, bloco 10, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, foi realizada a defesa pública de dissertação da aluna **Maria Oneide Silva de Moraes**, intitulada: **“Excitação Eletrônica de Produtos Naturais Voláteis na Região do Ultravioleta de Vácuo”**, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química. A Banca Examinadora constituiu-se dos seguintes professores: *Dr. Roberto Barbosa de Castilho – Presidente (UFAM)*, *Dr^a. Cássia Curan Turci – Membro (UFRJ)* e *Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Membro (UFAM)*. Após a apresentação do trabalho pela aluna, os examinadores fizeram as observações de praxe. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas ao preparar a versão final do seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se para a definição do conceito do trabalho apresentado, tendo considerado a aluna aprovada. Por decisão do colegiado, a aluna deverá entregar a versão definitiva da dissertação em 30 dias, prorrogáveis por mais 30 dias. Em conformidade com o RI do PPGQ (Art. 89, § 7º e 8º), a emissão de qualquer documento comprobatório da defesa da dissertação está condicionada a entrega dessa versão no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, o Presidente agradeceu a presença de todos e deu por encerrada a sessão. **Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas**, em Manaus, 25 de março de 2013.

Roberto Castilho

Prof. Dr. Roberto Barbosa de Castilho – Presidente (UFAM)

Cássia Curan Turci

Prof^a. Dr^a. Cássia Curan Turci – Membro (UFRJ)

Paulo Couceiro

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Membro (UFAM)

Ficha Catalográfica
(UFAM)

(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da

M827e

Moraes, Maria Oneide Silva de

Estudo da excitação eletrônica de um produto natural volátil (isopreno) por espectroscopia de impacto de elétrons na região do ultravioleta de vácuo / Maria Oneide Silva de Moraes. - Manaus: UFAM, 2013.

65 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Barbosa de Castilho

1. Isopreno 2. Espectroscopia de impacto de elétrons 3. Seção de choque de fotoabsorção absoluta – Superfície de Bethe – Regras de soma I. Castilho, Roberto Barbosa de (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 665.52:543.42(043.3)

Dedico este trabalho ao Senhor Jesus Cristo por restaurar minha vida. E também, à minha querida, amada e admirada irmã Lídia Pinheiro, obrigada por existir. À minha querida mãe.

⁵E ele disse: Quem és, Senhor? E disse o Senhor: Eu sou Jesus, a quem tu persegues. [...].

Atos 9. 5

¹Ora, a fé é a certeza de coisas que se esperam, a convicção de fatos que se não vêem.²Pois, pela fé, os antigos obtiveram bom testemunho.³Pela fé, entendemos que foi o universo formado pela palavra de Deus, de maneira que o visível veio a existir das coisas que não aparecem.

Hebreus 11. 1-3

AGRADECIMENTOS

Ao Espírito Santo que me apresentou a Jesus e juntos mudaram minha vida.

À minha amada Lídia Yasmim, “pequena Lídia”.

Às minhas irmãs, aos meus irmãos e à minha família pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador, Professor Roberto de Castilho (DQ/UFAM), pela oportunidade de trabalhar com Físico-Química Avançada, com um grupo de pessoas competentes e graciosas, pelo suporte pedagógico que me levaram a descobrir novos mundos e possibilidades. Eu agradeço por sua dedicação, esforço e amizade.

Ao Professor Gerardo Gerson de Souza (IQ/UFRJ) pelo suporte técnico, motivação, atenção e sem seu apoio este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Professor Flávio Napole pelos conhecimentos que não encontrarei em livros, pela amizade generosa – “♪♪♪♪OOOneiiiiide”.

Aos Professores Ana Mônica (CCBS/UNIRIO) e Walter Brito (DQ/UFAM) que me apoiaram no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron e me transmitiram o quanto puderam de seus conhecimentos com paciência.

Aos Professores Sérgio e Diana Pilling (FEAU/UNIVAP) pelos momentos de descontração e aprendizagem na UNIVAP e X WFME (Recife).

Aos colegas do LIFE, Grazi (me ensinou o básico para sobreviver no Rio), Fred, Lautaro, Bernini, Rômulo, Ana, Gabriel, PC, Isabel, Prof^a Lucia Coutinho (IF/UFRJ).

À Professora Célia Regina (IQ/UFRJ) e à Priscila, sua aluna, por sempre estarem disponíveis a me ajudar, e me ajudaram. Ao Professor Luiz Felipe Coelho (IF/UFRJ) pelas conversas inteligentes e interessantes.

Aos professores Cássia Turci (IQ/UFRJ) e Paulo Rogério (DQ/UFAM), membros da banca, pelo esforço e colaboração.

Aos alunos, Ricardo Alexandre, Lara Mendes, Bárbara Salgado, Jessica.

Aos colegas de graduação, Priscila Moraes, Victor Freitas, Thaisa Matos, Cris Mota, Rodrigo Marinho, Vanessa Campos, Thamires, Renier, Allana, Vinícius.

Aos Professores, Moacir Comar Jr, Ivoneide Barros, Valdir Veiga, Paulo Rogério, Kelson Mota do Departamento de Química da UFAM e ao Professor Nilomar de Oliveira (DM/UFAM) que me ensinaram e inspiraram durante a minha carreira acadêmica.

À Pra. Sarah Sheeva, Vanessa, Marcos, Carlos Augusto (INFRAERO) pelo apoio, amor e cuidado que tiveram comigo (RJ) e, à Pra. Orivete (mãe na fé) pelos conselhos, orientação e carinho.

À instituição UFAM pela infra-estrutura e à CAPES pela concessão de bolsa.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Os dados de seção de choque de fotoabsorção de compostos são de grande importância nas áreas de física, química, biologia, terapia e áreas afins. Os estudos de produtos naturais também são de grande importância em diversas áreas científicas e de inovação, porém, informações relacionadas aos valores de seção de choque de fotoabsorção na região ultravioleta de vácuo são incipientes na literatura. Neste trabalho foi feito um estudo das excitações eletrônicas da molécula isopreno utilizando um espectrômetro de perda de energia de elétrons de baixa resolução (0,8 – 1,0 eV FWHM) no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE-UFRJ). Os espectros de perda de energia de elétrons foram obtidos na faixa de 3 a 100 eV em vários ângulos de espalhamentos com energia incidente de 1 keV. Os espectros de força do oscilador generalizado (FOG) para a molécula isopreno foram obtidos pela conversão de *Bethe-Born*. O espectro de FOG obtido no ângulo de impacto de 2° foi extrapolado para força do oscilador de fotoabsorção ótico utilizando a fórmula universal de Msezane e Sakmar (1997). As seções de choque de fotoabsorção em escala absoluta foram determinadas por meio da polarizabilidade estática do isopreno aplicando a regra de soma S(-2) no espectro de fotoabsorção. As contribuições da fotoabsorção da camada interna acima de 100 eV foram estimadas com o ajuste de uma curva polinomial. Outras regras de somas foram utilizadas para estimar os valores de propriedades físicas para o isopreno como a regra de soma S(0) que é igual ao número de elétrons no alvo (36,45 u. a., unidades atômicas), a regra de soma logarítmica L(0) é o *stopping power* da molécula (18,05 u. a.), a regra de soma logarítmica L(1) é o efeito *straggling* referente às flutuações estáticas do feixe incidente (22,49 u. a.) e a regra de soma logarítmica L(2) referente ao deslocamento de *Lamb* (55,27 u. a.). O conjunto de espectros de FOG obtidos em

diferentes ângulos de espalhamento foi apresentado na Superfície de *Bethe* para o isopreno. Duas regiões se destacaram: uma região dominada pelas regras de seleção ópticas de transições eletrônicas dos processos de absorção, e a outra região, foi observado uma forte dependência angular em que o momento linear dos elétrons incidentes torna-se significativo. A Superfície de *Bethe* e as regras de somas são resultados experimentais inéditos na literatura. Os valores absolutos de seção de choque e a Superfície de *Bethe* podem contribuir para um entendimento completo das excitações eletrônicas da molécula isopreno induzidas por colisões de partículas carregadas. É esperado que estes valores absolutos possam ser úteis como referências em cálculos teóricos e experimentais para o espectro eletrônico do isopreno.

Palavras-chave: Isopreno. Espectroscopia de Impacto de Elétrons. Seção de Choque de Fotoabsorção Absoluta. Superfície de *Bethe*. Regras de Soma.

ABSTRACT

The absolute values of the photoabsorption cross section of compounds are of great importance in the fields of physics, chemistry, biology, therapy and related fields. Studies of natural products are also of great importance several areas of science and innovation, however, information related to the values of the photoabsorption cross section in the vacuum ultraviolet region are scarce in the literature. In this paper a study of the electronic excitations of the molecule isoprene using a spectrometer energy loss of electrons from low-resolution (0,8– 1,0 eV FWHM) at the Laboratory for Photon and Electron Impact (LIFE-UFRJ). The energy loss spectra of electrons were obtained in the range 3-100 eV at various angles of scattering with incident energy of 1 keV. The spectra of generalized oscillator strength (GOS) for the isoprene molecule were obtained by the Bethe-Born conversion. The spectrum GOS obtained in the angle of impact 2° was extrapolated to the strength oscillator photoabsorption optical using the universal formula Msezane and Sakmar (1997). The photoabsorption cross sections on an absolute scale were determined by of the static polarizability of isoprene applying the sum rule S(-2) in the photoabsorption spectrum. The contributions of the inner layer photoabsorption above 100 eV were estimated from a fit polynomial curve. Other sum rules were used to estimate the values of physical properties isoprene as sum rule S(0) is equal to the number of electrons on the target (36,45 a. u.), the rule logarithmic L(0) is the stopping power of the molecule (18,05 a.u.), the rule logarithmic L(1) is related to the effect straggling referring to fluctuations of the incident beam (22,49 a.u.) and rule logarithmic L(2) for the Lamb shift (55,27 a.u.). The set of spectra GOS obtained at different scattering angles were presented in Bethe surface to isoprene. Two regions stand out: a region dominated by the optical selection rules for electronic transitions of the absorption,

and the other region, we observed a strong angular dependence on the momentum of the incident electrons becomes significant. The Bethe surface and the sum rules are unpublished experimental data in the literature. The absolute values of the cross section and the Bethe surface can contribute to a complete understanding of the electronic excitations of the molecule isoprene induced by collisions of charged particles. It is expected that these absolute values may be useful as references to theoretical calculations and experimental in the electronic spectra of isoprene.

Keywords: Isoprene. Impact Electron Spectroscopy. Absolute Photoabsorption Cross Section. Surface Bethe. Sum Rules.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem panorâmica de uma região florestal que emite grandes quantidades de COV.....	19
Figura 2. Fórmula estrutural do isopreno (2-metil-1,3-butadieno).....	20
Figura 3. Extração da seiva da seringueira para obtenção do látex para o preparo da borracha natural poli(isopreno) do isopreno.....	21
Figura 4. Esquema de colisão entre o feixe de elétrons e o alvo atômico ou molecular, adaptado de Rodrigues, 2011.....	25
Figura 5. Superfície de Bethe para a molécula CH ₃ CN.....	32
Figura 6. Imagem do sistema de injeção de amostra, mostrando em destaque o local em que foi fixado o tubo de ensaio com isopreno resfriado em nitrogênio líquido.....	37
Figura 8. Representação esquemática do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.....	39
Figura 9. Espectro de perda de energia de elétrons para o argônio em ângulo de impacto 2°, pressão de trabalho 3,0 × 10 ⁻⁵ torr e energia incidente 1,0 keV. Conversão de número de canais em perda de energia para a determinação do zero de energia (pico elástico).....	43
Figura 10. Espectro de perda de energia para o argônio sem o pico elástico.....	44
Figura 11. Superfície de Bethe para molécula C ₅ H ₈ de 3,0 até 100,0 eV obtida com energia de impacto de 1,0 keV.....	47
Figura 12. Ajuste polinomial para o decaimento assintótico para a camada interna do isopreno.....	48
Figura 13. Espectro de Seção de Choque de Fotoabsorção do isopreno (C ₅ H ₈), resolução de 0,81 eV, ângulo fixo de 2°.....	48
Figura 14. Gráfico que representa a função da regra de soma S(-2) em que a área corresponde à polarizabilidade estática para o isopreno (C ₅ H ₈) utilizado para normalizar a espectro de FOO.....	51
Figura 15. Gráficos das regras de soma negativas e positivas.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Regras de soma $S(n)$ e $L(n)$ obtida a partir da força do oscilador de fotoabsorção do isopreno.....	53
Tabela 2. Seção de choque absoluta para fotoabsorção do isopreno de 3,0 até 100,0 eV medida por impacto de elétrons em baixa resolução ($\sim 0,8$ eV FWHM). E – energia em eV intervalo de 3 a 100 eV, com passo 0,2) e SCF – seção de choque em Mbarn.....	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

- AOS – Aerossol Orgânico Secundário
- COV – Compostos Orgânicos Voláteis
- EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*
- EPEE – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons
- FOG – Força do Oscilador Generalizado
- FOO – Força do Oscilador Óptico
- FWHM – *Full Width at Half Maximum*
- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
- L(n) – Regra de Soma Logarítmica
- LBA – *Large Scale Biosphere Experiment in Amazônia*
- LIFE – Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons
- LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- MCP – *Micro Channel Plate*
- PAB – Primeira Aproximação de Born
- RGA – *Residual Gases Analysis*
- S(n) – Regra de Soma
- SCF – Seção de Choque de Fotoabsorção
- SHOMO – *Second Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- TRK – *Thomas-Reiche-Kuhn*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Isopreno	19
2.2. Força do Oscilador Generalizado	24
2.3. Regra de Soma	29
2.4. Superfície de Bethe	31
2.5. Espectroscopia de Impacto de Elétrons.....	33
3. OBJETIVOS	35
3.1. Geral.....	35
3.2. Específicos	35
4. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	37
4.1. Amostra	37
4.2. Análise no Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.....	38
4.3. Procedimento Experimental.....	40
4.4. Tratamento de Dados	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Superfície de Bethe	46
5.2. Seção de Choque de Fotoabsorção	47
5.3. Regras de Soma.....	50
6. CONCLUSÕES.....	55
7. REFERÊNCIAS	56
APÊNDICE A – Valores de SCF do isopreno.....	64

1. INTRODUÇÃO

A região amazônica dispõe de uma riqueza de produtos naturais e vem ganhando destaque com ampla aplicação terapêutica e cosmética com a difusão da idéia de que são mais seguros do que medicamentos sintéticos, e inclusive, são fontes naturais de substâncias antioxidantes (VELLOSA, 2007). Os componentes dos óleos essenciais, também chamados de produtos naturais voláteis (PNV) são bastante promissores no estudo de excitação eletrônica em fase gasosa na região do ultravioleta de vácuo com a técnica de impacto de elétrons, principalmente os monoterpenos e sesquiterpenos, devido à sua alta pressão de vapor e massa molecular.

Os estudos dos processos de interação de fótons e elétrons com átomos e moléculas, nos fornecem várias informações sobre a estrutura eletrônica da matéria e sobre a dinâmica dos fenômenos físicos e químicos. Este conhecimento foi fundamental para os principais desenvolvimentos tecnológicos que ocorreram nas últimas décadas, principalmente nas áreas biomédica e industrial. Estudos da fotofragmentação de biomoléculas com radiação ionizante revelaram as principais vias de formação de moléculas complexas em regiões astronômicas e tem contribuído na compreensão dos principais mecanismos de degradação de polímeros de interesse industrial (DE CASTILHO, 2006; DE SOUZA, 2010; RODRIGUES, 2011; ROCCO, 1998; PILLING, 2011; LAGO, 2004 e 2007).

Atualmente, existe uma deficiência no conhecimento da dinâmica de fotoexcitação, fotoionização, fotofragmentação e fotodissociação dos produtos naturais voláteis na região de alta energia do espectro eletromagnético, região do ultravioleta de vácuo e raios X. Informações sobre a força do oscilador e seção de

choque dos componentes de óleos essenciais nos permitiria conhecer a estrutura eletrônica de produtos naturais voláteis, no entanto, estudos direcionados para a determinação experimental de seções de choque de fotoabsorção para moléculas orgânicas na região do ultravioleta de vácuo ainda são incipientes na literatura.

A determinação de seções de choque de fotoabsorção por métodos ópticos aplicando a lei de Lambert-Beer, $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = nl\sigma_{abs}$, apresenta algumas dificuldades, tais como a exigência de medidas precisas de densidade do alvo atômico ou molecular (n) e do número de fótons que chegam à câmara de colisão (I_0). Além disso, erros de linha de saturação ocorrem nas medidas de seções de choque de absorção (σ_{abs}) para transições discretas, em função das distorções oriundas da transformação logarítmica da razão I_0/I para obter σ_{abs} . Somente em um caso ideal, em que a resolução espectral de energia é infinita, é possível obter informações acuradas de seção de choque de fotoabsorção para transições discretas (CHAN, 1993; OLNEY, 1997).

A espectroscopia de perda de energia de elétrons com variação angular oferece uma alternativa versátil e precisa para a obtenção de seção de choque de fotoabsorção absoluta. É uma técnica que utiliza impacto de elétrons rápidos com a análise da perda de energia de elétrons espalhados inelasticamente com o alvo (atômico e molecular). Os elétrons espalhados trazem informações sobre os processos de excitação eletrônica, rotacional, vibracional, processos de ionização na camada de valência e interna que auxiliam no estudo da estrutura eletrônica de átomos ou moléculas e a possível observação de processos proibidos por regras de seleção ópticas que são dificilmente detectáveis por métodos ópticos (BOECHAT-ROBERTY, 2000; 2004; 2006 e 2009). Se o experimento atender às condições

impostas pela teoria de *Bethe-Born* em que a colisão ocorre em alta energia de impacto e em ângulo de espalhamento próximo de zero, os elétrons simulam o comportamento de fótons (pseudo-fótons) nos processos de excitação, ou seja, a técnica de impacto de elétrons permite a obtenção de espectro de fotoabsorção (forças do oscilador e seções de choque) de átomos e moléculas, requeridas para várias informações espectrais e, em particular, para análise de regras de soma e a determinação de propriedades moleculares (OLNEY, 1997; CHAN, 1993; INOKUTI, 1971 e 1978; FANO, 1968; BONHAM, 1969)

As regras de soma permitem obter características globais da força do oscilador diferencial a partir da energia de excitação sobre todos os estados eletrônicos discretos e do contínuo. A regra de soma $S(0) = N$, também conhecida como TRK (*Thomas-Reiche-Kuhn*), é equivalente ao número de elétrons total do alvo atômico e molecular, o $S(-1)$ e o $L(-1)$ estão associados com a seção de choque total dos processos inelásticos e o $S(-2)$ corresponde à polarizabilidade estática.

As regras de soma logarítmicas também fornecem algumas propriedades físicas $L(0)$ representa o *stopping power*¹ ou a perda de energia média nas colisões inelásticas, $L(1)$ estima as flutuações médias do feixe de elétrons (efeito *straggling*) e, o $L(2)$ refere-se ao deslocamento *Lamb* dos níveis de energia. A combinação entre as regras de soma também fornece informações importantes como a constante de *Verdet* e a constante de dispersão de *van der Walls* (KUMAR, 2010, 2011a e 2011b; FENG, 1999; FENG, BRION, 2002 e FENG, COOPER, 2002).

¹ O *stopping power* é definido como sendo a média da perda de energia por unidade de comprimento de partículas carregadas ao atravessarem um material devido a interações de Coulomb com elétrons e núcleos atômicos (Gauthier, 2013).

Neste trabalho foram determinadas as seções de choque de fotoabsorção do isopreno na faixa de 3,0 a 100,0 eV e apresentamos a Superfície de *Bethe*, uma representação de vários espectros de força do oscilador generalizado em função dos ângulos de espalhamento. Finalmente, aplicamos as regras de soma para o isopreno obtendo valores inéditos na literatura que podem ser utilizados como referências em cálculos teóricos e experimentais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Isopreno

Os compostos orgânicos voláteis (COV) têm recebido atenção considerável por várias razões: participação na formação do ozônio troposférico, contribuição na formação de aerossol orgânico secundário (AOS) e aerossol natural, formação de chuvas e detecção de doenças (LELIEVELD, 2008; ZHANG, 2011; CLAEYS, 2004; BUSZEWSKI, 2007; JONES, 1995).

O isopreno (C_5H_8) ou 2-metil-1,3-butadieno é considerado o maior representante dos COV de fonte biogênica, com estimativa de emissão global de aproximadamente 600 Tg/ano (10^{12} grama/ano) e, juntamente com os monoterpenos, somam 55% dos COV biogênicos emitidos (**Figura 1**) (GUENTHER, 2006).



Figura 1. Imagem panorâmica de uma região florestal que emite grandes quantidades de COV. Fonte: Blog Progresso Verde. Disponível em <http://progressoverde.blogspot.com.br/2008/04/pesquisa-destaca-que-capacidade-de.html>. Acesso em maio de 2013.

As maiores fontes de emissão de isopreno são as plantas e florestas, sua emissão depende de fatores químicos, físicos e biológicos, como espécies e tipo funcional das plantas, da temperatura ambiente, da radiação solar, do período do dia, da estação do ano e até mesmo da poluição do ar. Outras fontes de menor expressão de emissão do isopreno são microorganismos, animais (inclusive humanos) e organismos aquáticos (LELIEVELD, 2008; DOMINGUEZ-TAYLOR, 2007; KUZMA, 1995; WAGNER, 1999; PADHY, 2005).

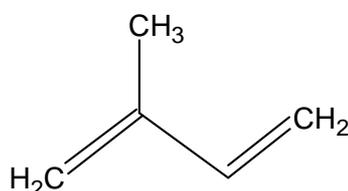


Figura 2. Fórmula estrutural do isopreno(2-metil-1,3-butadieno).

O isopreno apresenta duas ligações duplas e alternadas na cadeia principal e um grupo metila na posição C2 (**Figura 2**). Quimicamente é um hidrocarboneto e, biologicamente, é um hemiterpeno muito reativo que, geralmente, está associado com outras moléculas. O isopreno é utilizado como estrutura básica na classificação dos terpenos (importante grupo dos metabólicos secundários) de fórmula geral $(C_5H_8)_n$, em que o n é o número de unidades de isopreno, por exemplo, hermiterpeno ($n = 1, C_5H_8$), monoterpeno ($n = 2, C_{10}H_{16}$), sesquiterpeno ($n = 3, C_{15}H_{24}$), assim por diante (SOLOMONS, 2009).

O isopreno é o monômero do polímero poli(cis-1,4-isopreno) que forma a borracha natural (**Figura 3**), possui aplicação em uma variedade de produtos, principalmente em pneus de caminhões e aviões que não podem ser confeccionados com borracha sintética devido à drástica diminuição da durabilidade do produto (RIPPEL, 2009). Porém, a borracha sintética, poli(cis-1,4-isopreno),

corresponde a 95% do uso industrial, é mais barata e de características semelhantes à borracha natural (TAALMAN, 1996).



Figura 3. Extração da seiva da seringueira para obtenção do látex para o preparo da borracha natural poli(isopreno) do isopreno. Fonte: Revista Plantar. Disponível em <http://www.revistaplantar.com.br/cultura-da-seringueira-conquista-destaque-em-goias/>. Acesso em maio de 2013.

Devido a sua estrutura molecular e eletrônica, o isopreno pode ser utilizado como molécula de referência no estudo de teoria básica da química de alguns terpenos e no desenvolvimento e testes de modelos moleculares e tratamentos teóricos, como nas teorias de orbitais moleculares e de ligação de valência (TRULSON, 1990; MARTINS, 2009, VIDMA, 2012).

Em relação à sua reatividade, a presença de duas ligações duplas e alternadas na sua estrutura molecular confere ao isopreno elevada capacidade de reação fotoquímica com os compostos oxidantes presentes no ar atmosférico, como ozônio (O_3), radical hidroxila (OH) e óxido nítrico (NO_3), influenciando na química da atmosfera terrestre (LELIEVELD, 2008; NAKASHIMA, 2012; CHEN, 2012). Segundo Vidma (2012) um experimento foi realizado para investigar o complexo de *van der*

Walls de isopreno com oxigênio molecular ($C_5H_8-O_2$), que representa um modelo para os complexos que se formam em fase gasosa correspondentes na atmosfera.

O isopreno apresenta tempo de meia-vida muito curto variando entre minutos ou horas, dependendo das concentrações dos compostos oxidantes e da localização nas camadas atmosféricas (GUENTHER, 2006). Índícios experimentais mostram que o isopreno tem importante participação no processo de formação de chuvas na região amazônica, atuando na fase primária de condensação de núcleos que se agregam entre si (CLAEYS, 2004), além de contribuir com a formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS) por meio de reações heterogênicas, envolvendo a polimerização e a oxidação do isopreno. Desta forma, contribui com o aumento de material particulado, causando redução da visibilidade, variação do clima e doenças respiratórias (ZHANG, 2011).

O isopreno participa da síntese do colesterol, podendo ser utilizado como biomarcador no monitoramento de hipercolesterolemia. Recentemente, estudos com amostras do hálito humano (respiração) têm mostrado uma correlação entre os padrões de concentração de COV e a ocorrência de certas doenças (BUSZEWSKI, 2007; JONES, 1995; PHILLIPS, 1994; O'HARA, 2008).

Existe uma preocupação muito grande a com atividade do isopreno na química da atmosfera e dos seus efeitos sobre o clima, sobre a qualidade do ar. Em decorrência disso, muitos modelos matemáticos e computacionais foram desenvolvidos para simular as emissões de isopreno e realizar previsões sobre as possíveis mudanças no ambiente. Geralmente, as simulações são baseadas em equações empíricas que descrevem os padrões observados em processos bioquímicos e fisiológicos no ambiente da biosfera-atmosfera (MONSON, 2012).

A determinação de dados de seção de choque de fotoabsorção absoluta do isopreno pode ser usada como referência em medidas experimentais como na determinação das concentrações relativas locais, determinação do tempo de vida e reatividade em regiões atmosféricas, estas são informações importantes em modelagem de análises atmosféricas que poderão ser utilizadas em vários tipos de monitoramento em Centros de Pesquisas, por exemplo, o LBA (*Large Scale Biosphere Experiment in Amazônia*) vinculada ao Instituto Nacional de Pesquisas na Amazônia – INPA. Existem outros em que os estudos são de caráter global como o Instituto Tecnológico da Califórnia – JPL (*Jet Propulsion Laboratory*) da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) que realizam estudo nas camadas troposférica e estratosférica (JPL, 1997).

A molécula isopreno pertence ao grupo de ponto C_s e têm 38 elétrons, 28 deles distribuídos na camada de valência. Sua configuração eletrônica do estado fundamental X^1A' é dada abaixo (MARTINS, 2009):

a) Orbitais de caroço: $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2$;

b) Orbitais de valência: $(6a')^2 (7a')^2 (8a')^2 (9a')^2 (10a')^2 (11a')^2 (12a')^2 (1a'')^2 (13a')^2 (14a')^2 (15a')^2 (16a')^2 (2a'')^2 (3a'')^2$.

No estado fundamental neutro, o $3a''$ corresponde ao orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) e está distribuído sobre os átomos de C na ligação $C = C$ com caráter π . O segundo orbital molecular ocupado (SHOMO), $2a''$, também apresenta caráter π e está distribuído sobre a cadeia $C = C - C = C$. Orbital molecular $1a''$ está situado no grupo metil (CH_3) e apresenta caráter σ com uma pequena contribuição do SHOMO. O orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO) são geralmente de caráter antiligante π^* sobre o grupo $C = C$

com uma contribuição antiligante σ^* de cada ligação do grupo metileno (CH_2) (MARTINS, 2009).

As seções de choque de fotoabsorção para o isopreno foram determinadas na faixa de 4,6-10,8 eV (270 – 125 nm) com espectroscopia de fotoabsorção na região do ultravioleta de vácuo e na faixa de 9-28 eV com impacto de elétrons por Martins (2009). Foram feitas atribuições das principais transições eletrônicas de valência e de *Rydberg* na região de valência e calculado o tempo de vida do isopreno na fotólise em regiões da estratosfera. A fotoionização e a fotodissociação do isopreno foi estudada por De Souza (2007) nas regiões de valência e de camada interna, utilizando um espectrômetro de massa por tempo de voo – TOF (*time-of-flight*)² (DE SOUZA, 2007; BERNINI, 2008).

2.2. Força do Oscilador Generalizado

O conceito de força do oscilador generalizado (FOG) pode ser usado para uma variedade de eventos físicos que surgem a partir de interações com partículas carregadas em fase condensada. Na teoria clássica, força do oscilador representa o número de elétrons f_s no átomo ou na molécula que oscila em uma dada frequência característica (ou ressonante) ω_s , devido à ação do campo elétrico de frequência ω . A frequência característica está associada à força característica com que cada um dos N elétrons de um sistema está ligado ao mesmo. Como o número de frequências características é menor que o número N de elétrons, dois ou mais elétrons passam a oscilar na mesma frequência (INOKUTI, 1971):

² Espectrometria de massa por tempo de voo - TOF é uma técnica empregada no estudo de fragmentação iônica de moléculas pela determinação da razão massa carga a partir da do intervalo de tempo que estes íons levam para percorrer uma distância conhecida (Cardoso, 2001).

$$\sum_s f_s = N \quad (1)$$

O espalhamento inelástico de elétrons pode ser tratado através do modelo de *Bethe-Born* que descreve, dentro da Primeira Aproximação de Born (PAB), a intensidade do espalhamento para um dado valor de transferência de momento em função da força do oscilador generalizado diferencial relativa (FOG), $df_{0n}(K, E)/dE$, que é proporcional à área do pico de energia de excitação de um alvo atômico ou molecular do estado fundamental, $n = 0$, para um estado excitado, $n > 0$, através da expressão (BOECHAT-ROBERTY, 2006; BONHAM, 1969; INOKUTI, 1971 e 1978; FANO, 1968):

$$\frac{df_{0n}(K, E)}{dE} = \left[\frac{E_{0n}}{2} \left(\frac{|k_0|}{|k_n|} \right) |K|^2 \right] \left(\frac{d^2\sigma(K, E)}{dEd\Omega} \right) \quad (2)$$

onde E_{0n} é a perda de energia (energia de excitação), k_0 é o momento inicial, k_f é o momento final, Ω é o ângulo duro de espalhamento.

$$K^2 = k_0^2 + k_n^2 - 2k_0k_n \cos \theta \quad (3)$$

K^2 é o quadrado da transferência de momento que está relacionado ao ângulo de espalhamento θ . A **Figura 4** ilustra o espalhamento inelástico.

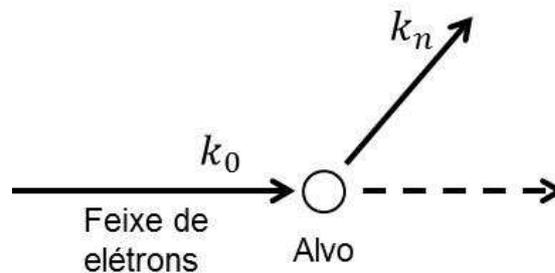


Figura 4. Esquema de colisão entre o feixe de elétrons e o alvo atômico ou molecular, adaptado de Rodrigues, 2011.

A probabilidade de transição relacionada à força do oscilador generalizado (**Equação 4**) pode ser descrita na seguinte expressão:

$$f_{0n}^G(\vec{K}, E) = \frac{2E_n}{|\vec{K}|^2} |E_{0n}(K)|^2 \quad (4)$$

sendo que,

$$|E_{0n}(K)| = \left\langle \psi_n \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \right| \psi_0 \right\rangle \quad (5)$$

onde ψ_0 e ψ_n são as funções de onda que representam o estado inicial e o estado final do alvo, respectivamente. Para pequenos valores de transferência de momento, quando E_n for muito menor que a energia de impacto E_0 , a transferência do momento tende a zero, $K \rightarrow 0$ e $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$ o operador de Born do elemento de matriz, pode ser expandido em séries de potência,

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} = 1 + i\vec{K} \cdot \vec{r}_j + \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)^2}{2!} + \dots + \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)^M}{M!} \quad (6)$$

fornecendo,

$$E_{0n}(K) = 0 + \varepsilon_1(iK) + \varepsilon_2(iK)^2 + \dots + \varepsilon_M iK^M \quad (7)$$

onde, $\varepsilon_M = \frac{1}{M!} \langle \psi_n | \sum_j \vec{r}_j^M | \psi_0 \rangle$, por meio da condição de ortogonalidade,

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{0!} \langle \psi_n | \psi_0 \rangle = 0 \quad (8)$$

O primeiro termo válido ($M = 1$) corresponde à matriz de transição na aproximação de dipolo elétrico,

$$\varepsilon_1 = \left\langle \psi_n \left| \sum_j \vec{r}_j \right| \psi_0 \right\rangle \quad (9)$$

da **Equação 7** tem-se,

$$E_{0n}(K) = K \sum_j \langle \psi_n | \vec{r}_j | \psi_0 \rangle + K^2 \sum_j \langle \psi_n | \vec{r}_j^2 | \psi_0 \rangle + \dots \quad (10)$$

O primeiro termo refere-se às transições por dipolo elétrico e o segundo termo está relacionado com transições por quadrupolo elétrico. A transição de dipolo elétrico é a probabilidade mais intensadita permitida, e as demais, são ditas opticamente proibidas, devido à baixa probabilidade de ocorrência. Então, quando o elemento de matriz de dipolo elétrico é nulo, as transições são proibidas por regras de seleção ópticas, as quais são estabelecidas a partir das funções de onda dos estados envolvidos, sendo muito difíceis de serem observadas em espectroscopia ótica (NAPOLE-RODRIGUES, 2007; RODRIGUES, 2006).

Para pequenos ângulos de espalhamento e em alta energia de impacto, os espectros obtidos por impacto de elétrons se aproximam daqueles obtidos com feixes de fótons (fotoabsorção), desta forma favorecendo as excitações de transições permitidas por dipolo elétrico. Então, para valores de momento muito pequenos durante a colisão, os elétrons comportam-se como fótons nos processos de excitação, sendo por isso algumas vezes chamado de pseudo-fótons. Assim, podem-se comparar os espectros de perda de energia de elétrons e os espectros de fotoabsorção. A observação de transições opticamente proibidas é fortemente favorecida para grandes ângulos de espalhamento, podendo revelar níveis de energia dificilmente detectáveis por espectroscopia ótica.

Para obter a força do oscilador ótico de fotoabsorção, df^o/dE , cada ponto do espectro FOG, obtido em ângulo pequeno de espalhamento ($\theta \leq 2^\circ$), é extrapolado usando a fórmula universal desenvolvida por Msezane (1994) quando $K \rightarrow 0$,

$$\frac{df_{0n}(K, E)}{dE} = -\frac{df^o}{dE} F_{ext} \quad (11)$$

sendo que,

$$F_{ext} = \left[1 + \frac{x^2 - 1}{1 - x \cos \theta} \right] \quad x = \left(1 - \frac{E_{0n}}{E_0} \right)$$

onde E_0 é a energia incidente e F_{ext} é determinado para cada E_{0n} (MSEZANE, 1994).

Aplicando as condições experimentais em que a transferência de momento é desprezível (elétron incidente de alta energia e ângulo de espalhamento próximo de zero), a força do oscilador generalizado torna-se semelhante à força do oscilador ótico (BONHAM, 1972).

Vários autores utilizam uma curva polinomial para descrever o decaimento assintótico da contribuição de fotoabsorção da camada de valência para regiões de alta energia (camada interna) para o emprego das regras de soma:

$$\frac{df}{dE} = \sum A_n E^{-B} \quad (12)$$

onde A_n são os melhores parâmetros ajustados aos dados experimentais, B são expoentes mais adequados com $(n + 0,5)$, $(n + 1)$ ou $(n + 1,5)$ e E é a energia do fóton (perda de energia de elétrons) (OLNEY, 1997; INOKUTI, 1971; BERKOWITZ, 1997).

2.3. Regra de Soma

Por meio das regras de soma muitas propriedades moleculares do alvo podem ser estimadas integrando a distribuição da força do oscilador diferencial de fotoabsorção a partir da energia de excitação sobre todos os estados eletrônicos discretos e do contínuo. Considerando a distribuição da força do oscilador de fotoabsorção, temos as equações para as regras de soma, $S(n)$, e sua forma logarítmica, $L(n)$:

$$S(n) = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{E_H}\right)^n \left(\frac{df}{dE}\right) dE \quad (13)$$

$$L(n) = \int_{E_0}^{\infty} \left(\frac{E}{E_H}\right)^n \left(\frac{df}{dE}\right) \ln\left(\frac{E}{E_H}\right) dE \quad (14)$$

onde E_0 é a energia no limiar de absorção, E é a energia de excitação e E_H é a energia de *Hartree* (27,21 u.a.) e o espectro de fotoabsorção é dado pela força do oscilador de fotoabsorção diferencial df/dE em função da energia de excitação E .

Características globais da força do oscilador diferencial são obtidas pelas regras de soma como a regra de soma $S(0) = N$, também conhecida como TRK (*Thomas-Reiche-Kuhn*), que é equivalente ao número de elétrons total. A regra de soma $S(-2)$ correspondente à polarizabilidade estática do alvo atômico e molecular, geralmente, utilizados em procedimentos de normalização dos espectros de força de oscilador (FENG, 1999; FENG e BRION, 2002; FENG e COOPER, 2002).

As seções de choque total dos processos inelásticos estão relacionadas às regras de soma $S(-1)$ e $L(-1)$. As regras de soma logarítmicas também podem ser utilizadas para estimar algumas propriedades físicas, como a regra de soma

logarítmica $L(0)$ que é o *stopping power* ou a perda de energia média durante as colisões inelástica, a regra de soma logarítmica $L(1)$ estima as flutuações médias do feixe de elétrons (efeito *straggling*) e o $L(2)$ refere-se ao deslocamento *Lamb* dos níveis de energia. A combinação entre as regras de soma, também, fornecem informações importantes como a constante de *Verdet* e a constante de dispersão de *van der Walls* (KUMAR, 2010; 2011a e 2011b).

A regra de soma $S(0)$ também é utilizada no procedimento de normalização, porém não assume apenas o valor N (número de elétrons total no átomo ou molécula), mas $N + N'$ no qual N' corresponde a um fator de correção referente às transições da exclusão de *Pauli* em que sua estimativa não é tão simples de ser feita, necessitando de métodos teóricos.

A regra de soma $S(-2)$ pode ser considerada uma ótima alternativa de normalização na região de valência, pois a polarizabilidade é uma constante que reflete a distorção da nuvem eletrônica e está diretamente relacionada aos processos eletrônicos que ocorrem na camada de valência, portanto com pouco efeito sobre orbitais localizados das moléculas (camada interna).

$$S(-2) = \int \left(\frac{E_{0n}}{E_H} \right)^{-2} \left(\frac{df}{dE} \right) dE = \alpha \quad (15)$$

onde E_H é a energia de Hartree e α a polarizabilidade estática dipolo elétrico.

O termo E^{-2} é um fator que tem maior influência na região da camada de valência para valores de baixa energia e, portanto, não contribui significativamente para os dados acima de 100 eV (AU, 1997).

A partir da normalização da força do oscilador de fotoabsorção óptico para molécula, a seção de choque de fotoabsorção é determinada através da Equação abaixo (FANO, 1968; INOKUTI, 1971).

$$\sigma(Mb) = 109,76 \frac{df^o}{(dE)} (V^{-1}) \quad (16)$$

onde Mb (Mega barn) = 10^{-18} cm^2 e V (potencial elétrico) = volts.

2.4. Superfície de Bethe

A Superfície de *Bethe* (SB) nos possibilita ter uma visão ampla dos processos inelásticos que estão ocorrendo durante as colisões do feixe de elétrons com o alvo (atômico ou molecular) em vários ângulos de impacto. O comportamento do alvo pode ser estudado por meio da Superfície de *Bethe*, como os processos de excitação e ionização são quantizados estão diretamente relacionados a uma região de energia e com equipamento de alta resolução pode-se determinar a energia específica para uma transição eletrônica. Além da possibilidade de observar processos proibidos por regras de seleção óptica.

Inokuti (1971) utilizou o átomo de hidrogênio, um sistema simples em que as forças do oscilador generalizado para todas as transições são rigorosamente conhecidas, para estudar e discutir as propriedades da Superfície de *Bethe* e extrapolar para casos mais complexos. No trabalho de Rodrigues (2011) foi realizada uma discussão dos processos inelásticos para a molécula acetonitrila (CH_3CN), (**Figura 5**) sendo apresentada a sua Superfície de *Bethe* em uma faixa de até 50 eV.

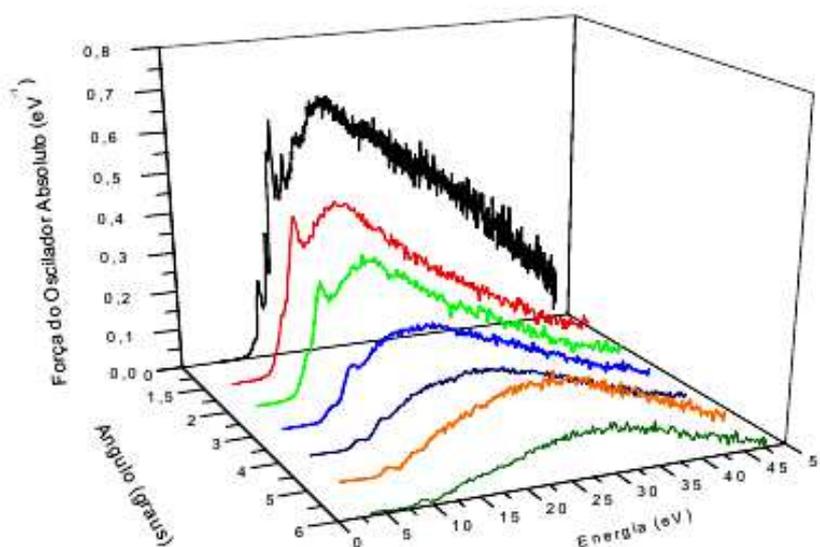


Figura 5. Superfície de Bethe para a molécula CH_3CN . Fonte: Rodrigues, 2011.

O processo de colisão de um feixe de elétrons e um alvo pode ser tratado pela Teoria de Espalhamento de Elétrons, em que o elétron promove uma repentina e rápida perturbação no alvo e ao interagir inelasticamente será espalhado com um dado momento linear e detectado em um ângulo fixo de espalhamento. A perturbação do alvo pelo elétron incidente resulta em uma transferência de energia e momento, desta forma, o alvo sofre processos de excitação e ionização.

Na região de ângulos pequenos de espalhamento ($\theta \leq 2^\circ$), a transferência de momento linear dos elétrons tende a zero ($K \rightarrow 0$) e os processos de colisão com elétrons se assemelham a processos de fotoabsorção. As transições opticamente permitidas são favorecidas nesta condição. Portanto, o espectro de fotoabsorção do alvo assemelha-se ao espectro de impacto de elétrons.

Em outra região, em ângulos maiores de 2° , observa-se a forte dependência angular nos processos de colisão inelástica, refletindo na baixa intensidade de transição dipolar eletrônica. Em contrapartida, as probabilidades de transições proibidas por regras de seleção ópticas são altamente favorecidas.

2.5. Espectroscopia de Impacto de Elétrons

A Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons - EPEE (*Electron Energy Loss Spectroscopy* - EELS) ou espectroscopia de impacto de elétrons é uma técnica extremamente importante para a obtenção de informações referentes às energias envolvidas nos processos de transições eletrônicas para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Com esta técnica é possível varrer uma ampla região espectral, com uma única fonte, permitindo a observação de excitação vibracional pura, excitação eletrônica de camada de valência e de camada interna, ionização, estados *Rydberg*, entre outros.

A espectroscopia óptica é uma ferramenta poderosa na aquisição de informações referentes às propriedades físico-químicas das substâncias, porém, é dividida em espectroscopia de infravermelho, espectroscopia visível, espectroscopia ultravioleta e somente com uma fonte de luz síncrotron é possível cobrir uma grande faixa do espectro eletromagnético e, para isso é necessário uma grande estrutura física e instrumental.

A espectroscopia de impacto de elétrons com uma aparelhagem mais simples, de porte médio, com uma única fonte de análise, consegue varrer uma grande faixa espectral do infravermelho até os raios X. Outra vantagem é a possibilidade de observar transições proibidas por regras de seleção ópticas que não são possíveis de serem observadas com técnicas ópticas devido à probabilidade muito pequena como as transições por dipolo magnético, por dipolo quadrupolo elétrico. Além disso, permite a obtenção de dados de força do oscilador, proporcional às seções de choque de átomos ou moléculas (CHAN, 1991; TRAJMAR, 1980 e 1983, ROCCO, 1998).

A técnica envolve a colisão perpendicular entre um feixe de elétrons e um feixe gasoso (alvo atômico ou molecular), um método chamado feixes cruzados. Após esta colisão dois processos principais podem ocorrer: espalhamento elástico e inelástico, em que a perda de energia dos elétrons incidentes, após a colisão em um ângulo fixo, reflete numa distribuição energética associada aos processos de excitação e ionização da amostra que foi atingida (alvo). Então, os elétrons incidentes com energia E_0 transferem uma parte de sua energia cinética para o alvo, sendo espalhados com uma energia, $E = E_0 - \Delta E$ (perda de energia).

Considerando o espalhamento inelástico de um processo de colisão entre um elétron e um alvo como uma pequena e rápida perturbação do alvo pelo elétron incidente, as transferências de energia e de momento resultam nos processos de excitação do alvo. O espalhamento inelástico de elétrons pode ser tratado por meio do modelo de Bethe-Born que descreve a amplitude da intensidade do espalhamento para um dado valor de transferência de momento em função da força do oscilador generalizado (ROCCO, 1998; RODRIGUES, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Estudar as excitações eletrônicas da molécula isopreno na região do ultravioleta de vácuo mediante a técnica de impacto de elétrons para determinar a Superfície de Bethe, a seção de choque de fotoabsorção absoluta e as regras de soma.

3.2. Específicos

- Determinação da Superfície de Bethe para o isopreno.
 - i. Obter espectros de força do oscilador generalizado nos ângulos de espalhamento de 1,5, 2, 3, 4 e 5° na faixa de energia de 3,0 – 100,0 eV.
 - ii. Realizar tratamento matemático e estatístico nos espectros FOG e construir a Superfície de Bethe.
- Determinação da seção de choque de fotoabsorção absoluta para o isopreno.
 - i. Obter o espectro de força do oscilador óptico de ângulo de espalhamento de 2° utilizando a fórmula universal de Msezane (1994).
 - ii. Aplicar a regra de soma S(-2) e a polarizabilidade estática do isopreno para normalizar o espectro de força do oscilador óptico absoluto.
 - iii. Obter a seção de choque de fotoabsorção absoluta a partir da força de oscilador óptico absoluto.
 - iv. Aplicar uma curva de decaimento assintótico para descrever a seção de choque da região de camada interna do isopreno.
- Determinação das regras de soma para o isopreno.
 - i. Aplicar as regras de soma S(n), $n = 0, 1, 2, -1$ e -2 sobre a força do oscilador óptico absoluto.

- ii. Aplicar as regras de soma logarítmicas $L(n)$, $n = 0, 1, 2, -1$ e -2 sobre a força do oscilador óptico absoluto.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1. Amostra

Para o estudo proposto foi utilizada a amostra de isopreno da marca *Sigma-Aldrich*, 99,9 % pureza. O isopreno nas CNTP é um líquido tipicamente incolor, massa molecular $68,12 \text{ g mol}^{-1}$, pressão de vapor $0,6 \text{ atm}$ (20° C), ponto de ebulição 34° C , ponto de fusão -146° C . Seu vapor é irritante aos olhos e mucosas (SIGMA-ALDRICH, 2012).

O isopreno na temperatura ambiente é muito volátil e seu vapor é irritante. Nesse sentido faz-se necessário resfriá-lo para melhor manipulação, segurança e evitar a perda de volume (massa).

O processo de resfriamento consistiu de transferir uma alíquota de 4 mL , aproximadamente, para um tubo de ensaio, em seguida, este foi submergido em um recipiente com nitrogênio líquido (77 K) por 30 s . O tubo ensaio com isopreno resfriado foi fixado no sistema de injeção da câmara de colisão em vácuo, conforme **Figura 6**.



Figura 6. Imagem do sistema de injeção de amostra, mostrando em destaque o local em que foi fixado o tubo de ensaio com isopreno resfriado em nitrogênio líquido.

4.2. Análise no Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons

O espectrômetro de perda de energia de elétrons por variação angular utilizado neste trabalho é de baixa resolução ($\sim 1,0$ FWHM) e de energia de impacto intermediária (0,1-1,0 keV). Na **Figura 7**, mostra o espectrômetro projetado e construído para estudos de excitação eletrônica de átomos e moléculas na região do ultravioleta de vácuo e raios X moles do Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – LIFE/IQ/UFRJ.

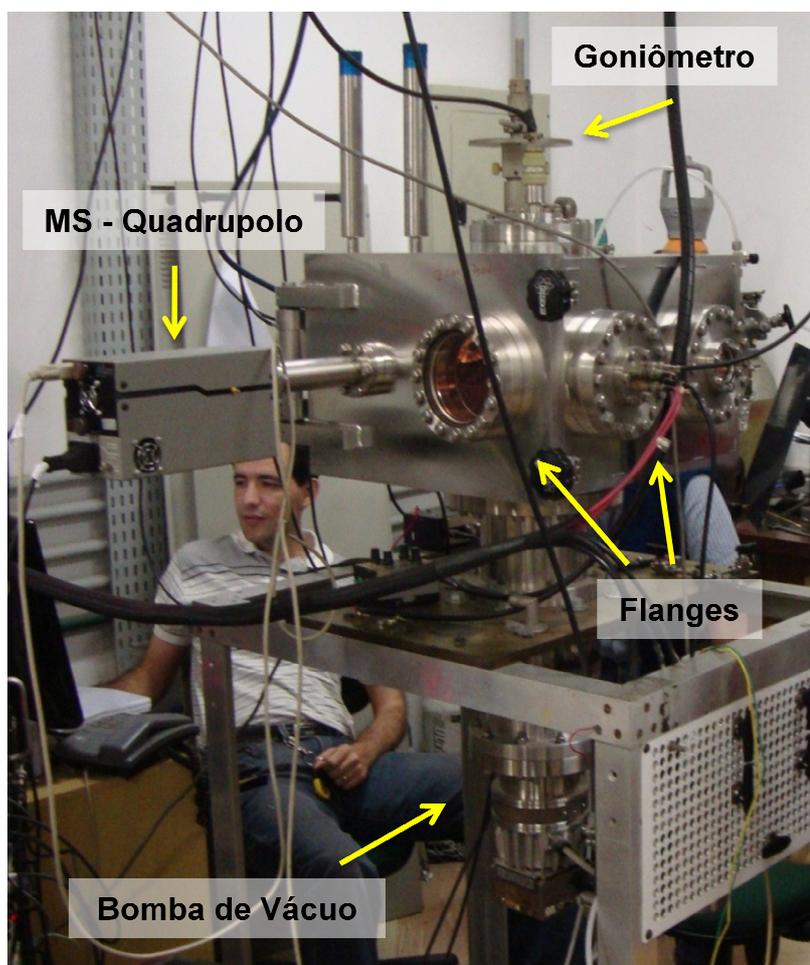


Figura 7. Imagem do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons construído no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons – LIFE/UFRJ. O Dr. Flávio Napole Rodrigues operando o respectivo espectrômetro.

A **Figura 8** mostra um desenho do esquema do espectrômetro que consiste basicamente de uma câmara de colisão, um canhão de elétrons, um sistema de admissão de amostra, um analisador de velocidade de elétrons do tipo lentes cilíndricas eletrostáticas, um detector tipo *Micro Channel Plate* (MCP), um sistema de posicionamento angular, um sistema de bombeamento de vácuo e um sistema de aquisição de dados. O espectrômetro foi descrito em detalhes por De Souza (1985).

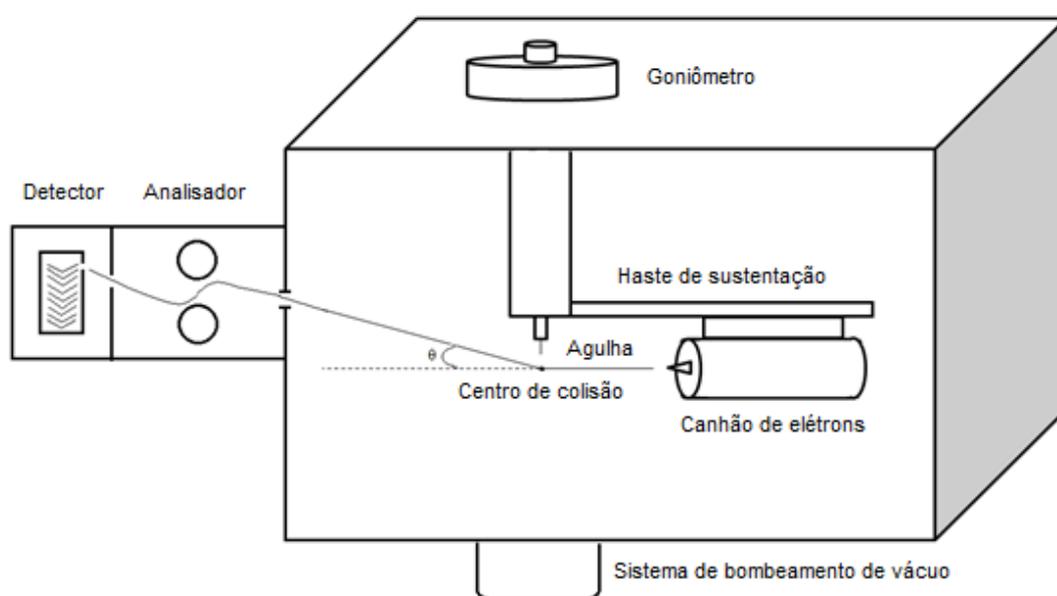


Figura 8. Representação esquemática do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.

O sistema de posicionamento angular é composto por um goniômetro, uma agulha e um canhão de elétrons. O goniômetro de 360° com precisão de $1'$ de arco está conectado externamente ao um eixo central; no interior da câmara, a agulha encontra-se na extremidade do eixo e, acima da base da agulha, perpendicularmente, está a haste de sustentação do cilindro do canhão de elétrons. A rotação da alavanca de posicionamento angular faz com que a seu próprio eixo e o canhão gire em torno do centro de colisão ($+60^\circ$ a -60°), permitindo a seleção do ângulo de espalhamento θ em relação à direção do analisador de

elétrons espalhados. Os ângulos de espalhamento ajustados neste trabalho foram 1,5, 2, 3, 4 e 5°.

Para o estudo do isopreno, as fontes de alimentação foram configuradas. A fonte de tensão *Comstock EGP* que controla a corrente foi ajustada em 2,2 A. A fonte de tensão *Tectrol TC 60-005* que controla o astigmatismo foi ajustada em 13,0 V e a fonte de tensão *Power Design HV 1544* que controla o foco do feixe foi ajustada em 24,0 V. A fonte de tensão *Ortec®* que alimenta o detector foi ajustada em 2,2 kV. O feixe de elétrons foi produzido por um canhão de elétrons com filamento de tungstênio (*Electron Microscopy Science*) de diâmetro 0,1 mm.

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica *Varian*, modelo *DS 102*, com velocidade de $0,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ acoplada a uma bomba turbo molecular *Varian*, modelo *TV 301 SYS*, com capacidade de bombear 300 L min^{-1} . A pressão interna é controlada por uma válvula de ionização do tipo *Bayard-Alpert*, a leitura é feita por um medidor *Varian 845*. O sistema elétrico possui um sistema de segurança que é acionado em casos de variações súbitas de pressão, falta de água de refrigeração e falta de energia elétrica.

4.3. Procedimento Experimental

Foi realizado um treinamento operacional no espectrômetro para realização do procedimento experimental e tratamento matemático com o argônio (um átomo muito conhecido espectroscopicamente), posteriormente, foi aplicado no caso do isopreno.

Antes de iniciar a aquisição de dados experimentais, verificou-se a pressão interna na câmara de colisão que deve apresentar uma pressão da ordem de 10^{-7} torr antes de ligar o sistema eletrônico do espectrômetro. Um espectrômetro de massa tipo Quadrupolo (RGA 200) foi acoplado à câmara de colisão por meio de um flange e utilizado para verificação de vazamentos ou contaminação dentro da câmara de colisão.

O sistema eletrônico foi ligado após uma 1 h. Admissão da amostra isopreno foi realizada para o interior da câmara de colisão, abrindo-se a válvula agulha até uma pressão de trabalho de $2,5 \times 10^{-5}$ torr. A presença do isopreno foi confirmada por meio do espectrômetro de massa (RGA).

Iniciou-se a aquisição dos espectros utilizando o *software* AQ3 que foi desenvolvido no LIFE/UFRJ. O *software* AQ3 soma as varreduras acumuladas em diferentes ângulos de espalhamento. O *software* AQ3 também controla a fonte de tensão do analisador durante as varreduras e, simultaneamente, armazena as intensidades do sinal proveniente do discriminador e permite a visualização dos espectros de intensidades relativas em função dos números de canais no decorrer da aquisição.

Os espectros foram acumulados diversas vezes para melhorar a relação sinal/ruído. Quanto maior o ângulo de espalhamento maior o número de varreduras, e conseqüentemente, maior o tempo de aquisição dos dados experimentais. Os espectros de fundo (*background*) foram obtidos também para cada ângulo de espalhamento.

Durante a aquisição de dados para o isopreno ocorreu variando a energia do analisador, cobrindo uma faixa de perda de energia de 3,0 a 100,0 eV, enquanto a

tensão da fonte do canhão de elétrons e a tensão da fonte do detector foram mantidos fixos em 5,2 kV e 2,2 kV, respectivamente. Os espectros de isopreno cobriram uma faixa angular de 1,5 a 5° com resolução em 0,8 eV.

4.4. Tratamento de Dados

Após a aquisição dos espectros do isopreno, foi realizada uma série de procedimentos matemáticos e estatísticos visando ajustes dos dados obtidos com o *software Origin* (Origin Lab Corporation, 2012), um programa de análise de dados e visualização de gráficos. Neste procedimento, mostraremos os dados que foram obtidos para o argônio para descrever o tratamento matemático e estatístico, que foram aplicados ao caso do isopreno.

Primeiramente, foi realizada a conversão de canais de aquisição para perda de energia, de acordo com fórmula abaixo:

$$E_n = NC \times EC \quad (17)$$

em E_n é a perda de energia NC é o número de canais e EC é valor de energia por canal, sendo 0,2 eV canal⁻¹. Em seguida, realizou-se a calibração em energia, de forma que o pico elástico seja igual à zero.

Os processos inelásticos que ocorrem durante a colisão estão relacionados às perdas de energia dos elétrons incidentes, desta forma, as transições eletrônicas podem ser atribuídas com grande confiabilidade no espectro, após a calibração em zero de energia. A **Figura 9** mostra o espectro do argônio obtido nas seguintes condições: energia de impacto de 1,0 keV, ângulo de espalhamento 2°, pressão de trabalho $3,0 \times 10^{-5}$ torr.

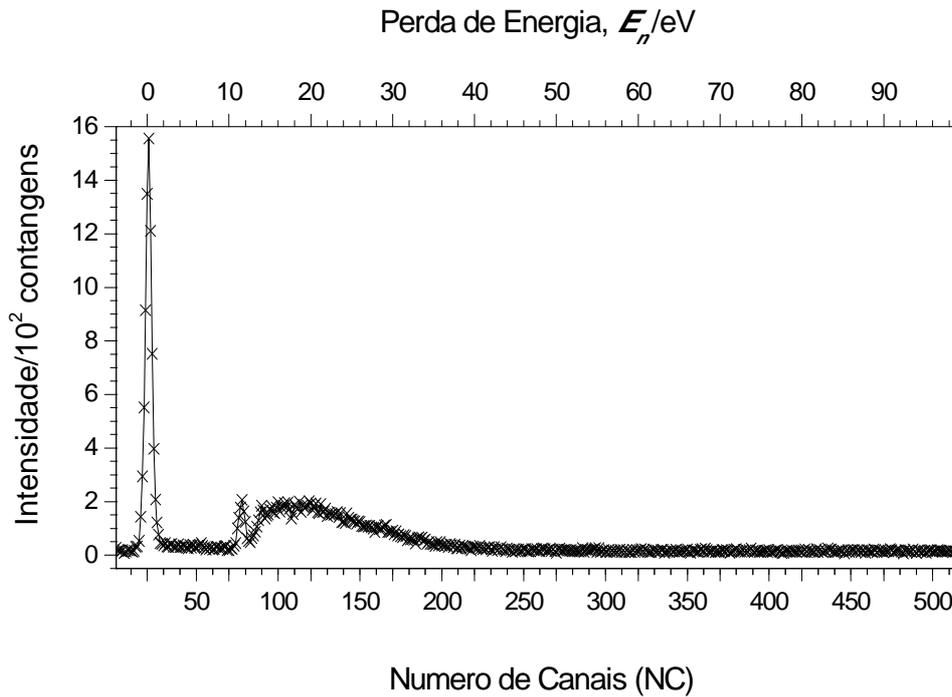


Figura 9. Espectro de perda de energia de elétrons para o argônio em ângulo de impacto 2° , pressão de trabalho $3,0 \times 10^{-5}$ torr e energia incidente 1,0 keV. Conversão de número de canais em perda de energia para a determinação do zero de energia (pico elástico).

Na próxima etapa, é feita a soma de todas as varreduras para um dado ângulo de espalhamento para melhorar a estatística das contagens e diminuir a relação sinal/ruído, em seguida, é feito o desconto do background para eliminação do sinal de fundo. Posteriormente, despreza-se o pico elástico, na **Figura 10** destacamos os processos inelásticos do Argônio.

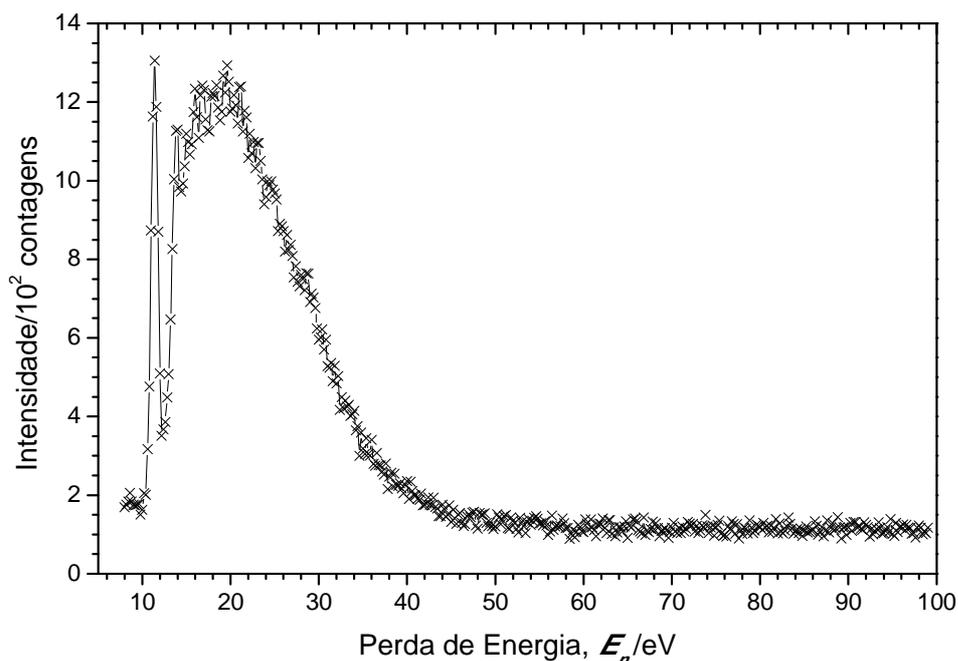


Figura 10. Espectro de perda de energia para o argônio sem o pico elástico.

Os espectros, num momento posterior, foram submetidos ao tratamento matemático e estatístico. Foi realizada a subtração do background para diminuição do sinal de fundo. Os métodos *Savitzky-Golay 8 %* e *Adjacent-Averaging 8 %* foram aplicados para suavização dos ruídos (*Smoothing*), e foi realizada a subtração da linha de base (*baseline*) das intensidades relativas.

Os espectros de intensidade dos elétrons espalhados em função da perda de energia em diferentes ângulos de espalhamento foram convertidos em força do oscilador generalizado utilizando a **Equação 2**, conforme a conversão de *Bethe-Born*.

Somente para o espectro de perda de energia do isopreno para o ângulo de espalhamento 2° foi utilizado a **Equação 11**, para obter a força do oscilador de fotoabsorção óptico.

O ajuste de uma curva polinomial mostrada na **Equação 12**, que descreve o decaimento assintótico da camada de valência para regiões de alta energia da camada interna, foi utilizado para estimar as contribuições da fotoabsorção acima do valor medido experimentalmente (100,0 eV) do espectro de fotoabsorção do isopreno. A partir deste realizou-se o procedimento de normalização pela regra de soma S(-2) mostrada na **Equação 15** colocando os dados experimentais em escala absoluta. Finalmente, foi obtido o espectro de seção de choque de fotoabsorção absoluta por meio da **Equação 16** e outras regras de soma do isopreno foram obtidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Superfície de Bethe

A obtenção de espectros de força do oscilador (proporcional à seção de choque) por métodos ópticos apresenta dificuldades devido ao alto controle de parâmetros como densidade de fótons que chegam ao alvo. Então, ter em mãos um conjunto de espectros de força do oscilador em vários ângulos de espalhamento é importante como banco de dados para a aplicação em diversas áreas científicas. A Superfície de *Bethe* fornece uma visão abrangente das colisões inelásticas que intrinsecamente contém as informações espectroscópicas da amostra isopreno.

Na **Figura 11** mostramos a superfície de *Bethe* para o isopreno. No plano YZ temos a força do oscilador generalizado *versus* as energias de absorção, e no eixo X, os ângulos de espalhamento. Duas regiões se destacam. Na primeira com ângulos pequenos ($\theta \leq 2^\circ$), o momento linear transferido para o alvo molecular na colisão com elétrons é muito pequeno, tendendo a zero.

Na segunda região ($\theta > 2^\circ$), os momentos lineares dos elétrons incidentes tornam-se significativos devido a uma forte dependência angular nos processos dipolares com aumento dos ângulos de espalhamento, conseqüentemente, a possibilidade de ocorrer transições opticamente proibidas torna-se grande. O isopreno pertence ao grupo de simetria C_s , onde na tabela de caracteres observa-se que não existem transições proibidas por regras de seleção ópticas. Também, foi observada uma diminuição nas intensidades das bandas localizadas na região de baixa energia e um deslocamento no máximo de intensidade da força do oscilador generalizado para regiões de altas energias.

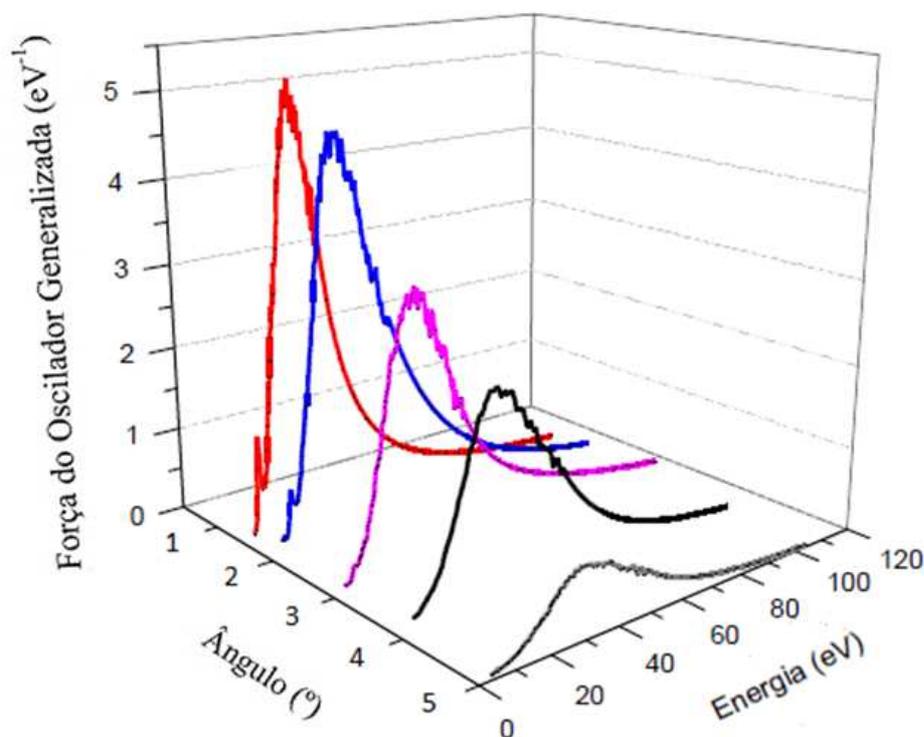


Figura 11. Superfície de Bethe para molécula C_5H_8 de 3,0 até 100,0 eV obtida com energia de impacto de 1,0 keV.

5.2. Seção de Choque de Fotoabsorção

Na **Figura 12** mostramos o espectro de força do oscilador de fotoabsorção absoluta obtido na faixa de energia de 3,0 a 90,0 eV com ângulo de espalhamento de 2° e com resolução de 0,81 eV. O ajuste da curva de decaimento foi realizado na região de 24,4 até 90,0 eV (pré-borda do carbono 1s) e extrapolado até 300,0 eV para a contribuição da camada interna ($\sim 3,0\%$).

$$\frac{df}{dE} = \frac{A}{E^2} + \frac{B}{E^3} + \frac{C}{E^4} \quad (18)$$

Sendo E a energia e os valores das constantes são $A = 1,899 \times 10^4$; $B = 1,385 \times 10^6$ e $C = -2,673 \times 10^7$. Geralmente, a maior probabilidade de ocorrência de

interação é na região de valência (baixas energias) onde a distribuição de forças do oscilador é dominante (HATANO, 1999).

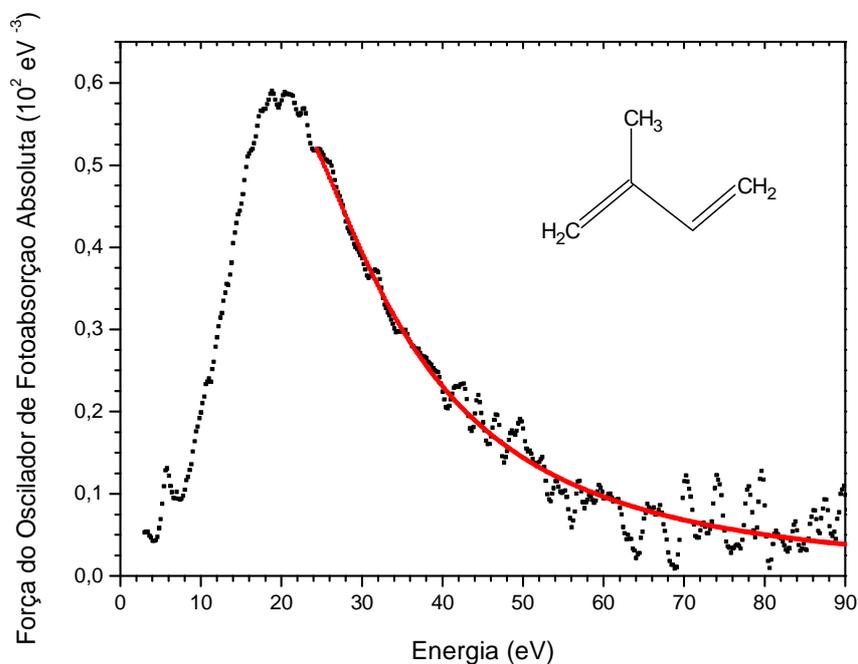


Figura 12. Ajuste polinomial para o decaimento assintótico para a camada interna do isopreno.

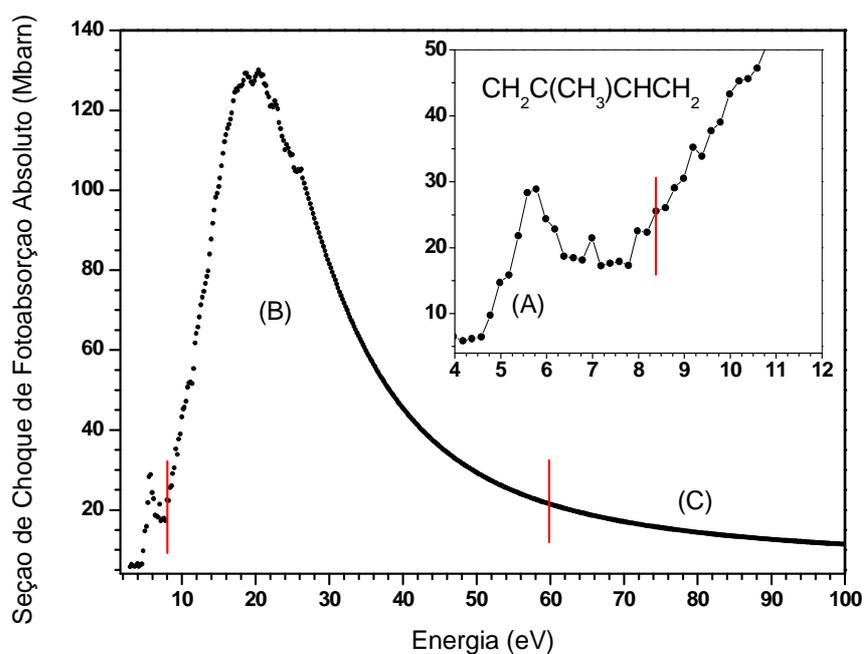


Figura 13. Espectro de Seção de Choque de Fotoabsorção do isopreno (C_5H_8), resolução de 0,81 eV, ângulo fixo de 2° .

Na **Figura 13** mostramos o espectro de seção de choque de fotoabsorção absoluta obtida a partir da força do oscilador de fotoabsorção absoluta do isopreno. Os valores de seção de choque de fotoabsorção em função das energias de absorção podem ser encontrados na Seção “Apêndice” (**Tabela2**). No destaque da **Figura 13**, mostra a região discreta da camada de valência de 4,0 a 8,8 eV. O primeiro potencial de ionização do isopreno é de 8,8 eV (BERNINI, 2008). Atribuições específicas e seguras das transições eletrônicas para o isopreno não são possíveis de serem feitas devido à baixa resolução do equipamento que impossibilita de ver estruturas vibracionais das bandas. De forma geral, o espectro de fotoabsorção do isopreno apresenta três regiões distintas: uma banda (A) compreendida entre 4,5 - 8,8 eV que corresponde possivelmente aos processos de transições de Rydberg e de valência, de acordo com trabalho de Martins (2009). Em (B), vemos uma banda larga com baixa definição que se estende de 8,0 a 60,0 eV que corresponde as energias da região de valência no contínuo onde ocorrem um aglomerado de processos sobrepostos de excitação, de ionização e de dissociação, onde estão localizadas as maiores probabilidades de ocorrência de transições eletrônicas. Em maiores energia de absorção abrem-se novos canais de decaimento, resultando na dissociação em fragmentos excitados e neutros, pois existe uma competição entre canais, de fato, os estados superexcitados decaem através da ionização e dissociação. A maioria destes processos ocorre provavelmente, por meio das transições de elétrons π das duplas ligações C = C do isopreno. Em (C), as seções de choque são muito baixas (~3,0 % em relação à região de valência) principalmente em regiões de alta energia que foram estimadas para camada interna pelo ajuste de uma curva polinomial.

5.3. Regras de Soma

As regras de soma integram o espectro de força do oscilador de fotoabsorção somando todas as probabilidades de transição, resultando em valores comparáveis a propriedades físicas como exemplo a polarizabilidade estática. Esta característica pode ser aplicada na determinação de propriedades físicas e conversão do espectro de força do oscilador de fotoabsorção relativa em escala absoluta.

A polarizabilidade estática do isopreno pode ser utilizada na determinação do fator de normalização para corrigir o espectro da função $S(-2)$ relativa, utilizado para tornar o espectro de força do oscilador de fotoabsorção em escala absoluta, e posteriormente, obtermos a seção de choque de fotoabsorção absoluta. A polarizabilidade estática (α) do isopreno é igual a $10,22 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ equivalente a 69,03 unidades atômicas, u.a. (Zhao, 2004). De posse do espectro de força do oscilador de fotoabsorção, obtemos a função $S(-2)$ relativa, conforme mostrado na **Figura 14**, cuja área é proporcional a polarizabilidade estática experimental do isopreno. A partir da normalização da área da função $S(-2)$ com $\alpha = 69,03$ u.a. aplicamos novamente na **Equação 15** para obter a força do oscilador de fotoabsorção em escala absoluta e conseqüentemente, a determinação da seção de choque de fotoabsorção absoluta para o isopreno.

A regra de soma $S(0)$ é uma das regras mais simples, pois, considera todas as probabilidades de transições possíveis na molécula isopreno. O valor de N para o isopreno foi de 36,45 u. a. com um desvio de 4 % em relação aos 38 elétrons do isopreno.

Apesar da margem de erro ser aceitável, neste caso não foi considerado o fator de correção (exclusão de Pauling), em que $N + N'$ seria a expressão mais adequada para estimar o número de elétrons no alvo. A contribuição do valor de N'

pode ser determinada através de cálculos teóricos que não foram realizados neste trabalho e pode está subestimando a intensidade na região discreta na camada de valência e superestima os valores acima da região do potencial de ionização do isopreno (OLNEY, 1997).

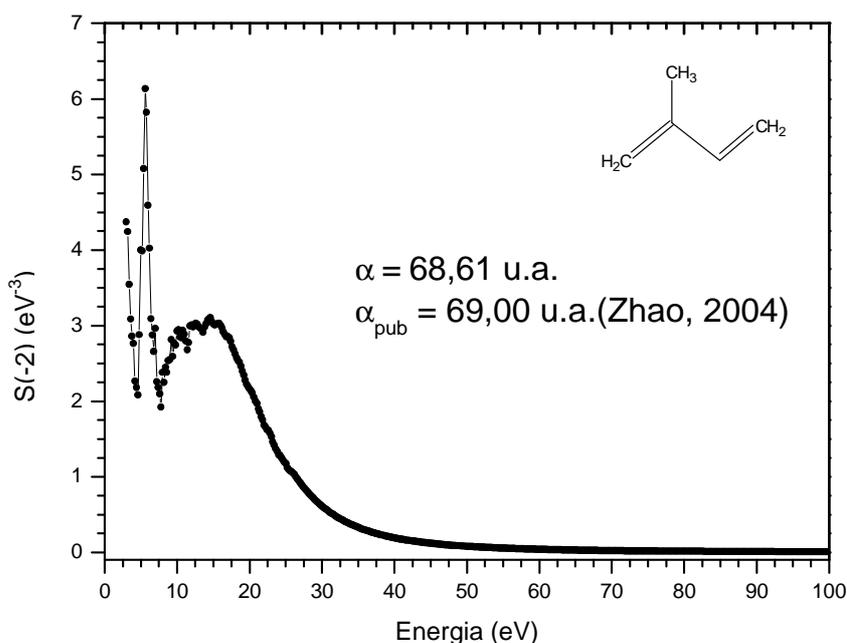


Figura 14. Gráfico que representa a função da regra de soma $S(-2)$ em que a área corresponde à polarizabilidade estática para o isopreno (C_5H_8) utilizado para normalizar a espectro de FOO.

A ausência de dados experimentais de seção de choque da camada interna em torno de 300 eV (borda do carbono 1s) pode subestimar a seção de choque na região de valência (RODRIGUES, 2011).

A obtenção de um espectro de perda de energia em alta resolução em uma faixa que abrangeria as camadas internas minimizaria a margem de erro para o N' na expressão completa da regra de soma $S(0)$. Porém, levaria muito tempo na aquisição do espectro, isto implicaria em erros devido às flutuações nos parâmetros da instrumentação, por exemplo, a perda de eficiência do filamento do canhão de

elétrons. Atualmente, estuda-se a implantação de um sistema de monitoramento da corrente do feixe e da pressão da amostra para correções no espectro obtido.

Aplicando outras regras de soma $S(n)$ podemos observar algumas propriedades. As regras de soma negativas, $S(-3)$, $S(-2)$ e $S(-1)$, apresentam as maiores contribuições na região de baixa energia tornando-se mais relevantes para as energias da camada de valência do isopreno à medida que o valor de n diminui.

Na **Figura 15** é mostrado este comportamento, pois à medida que aumenta a energia, a intensidade das funções diminui muito rapidamente. Este fato, implica que a ausência de dados de força do oscilador experimental do isopreno acima de 100 eV não tem efeito sobre a regra de soma $S(-2)$ pois o termo E^{-2} tem maior peso na regiões de baixa energia que compõe as transições do discreto.

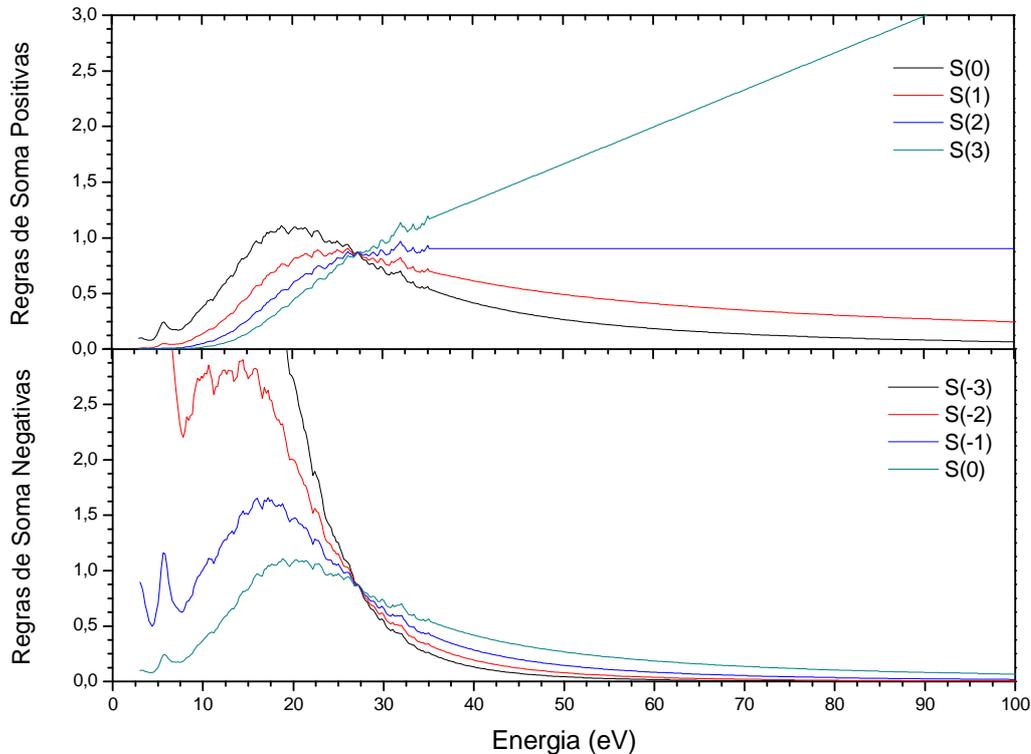


Figura 15. Gráficos das regras de soma negativas e positivas.

Em contrapartida, as regras de soma positivas dominam as regiões de alta energia da camada interna. Como as medidas foram obtidas até 100 eV, não foi possível obter uma precisão adequada dos resultados na região de alta energia (> 100 eV), pois as regras de soma positivas, em que $n > 0$, possuem maior influência na região de camada interna da força do oscilador de fotoabsorção do isopreno.

Na **Tabela 1** apresentamos as regras de soma $S(n)$ e regras de soma logarítmicas $L(n)$ (**Equação 5 e Equação 6**), obtidas a partir da força do oscilador de fotoabsorção absoluta do isopreno de 3,0 até 100,0 eV. Neste trabalho as regras de soma obtidas foram comparadas com as regras de somas negativas determinadas por Rodrigues (2011).

Tabela 1. Regras de soma $S(n)$ e $L(n)$ obtida a partir da força do oscilador de fotoabsorção do isopreno.

n	Área/u.a.		
	$L(n)$	$S(n)$	$S(n)^1$
-3	-	178,42	-
-2	-	68,61	69,03
-1	-	40,95	41,41
0	18,05	36,45	42,47
1	22,49	-	-
2	55,27	-	-
3	213,34	-	-

Legenda:¹ Rodrigues (2011).

Além da polarizabilidade estática, a constante de *Verdet* do isopreno que envolve o efeito *Faraday*, pode ser calculada a partir da força do oscilador de fotoabsorção e pela mistura de regras de soma (OLNEY, 1997; RODRIGUES, 2011). Assim como, o coeficiente de dispersão de *van der Waals*, C_6 , para interações de longo alcance entre duas moléculas de isopreno $C_6(A,A)$ pode ser obtida a partir da força do oscilador de fotoabsorção e pela combinação das regras $S(n)$ e $L(n)$ para cada espécie envolvida (OLNEY, 1997; KUMAR, 2010; 2011a e 2011b).

6. CONCLUSÕES

A Superfície de Bethe foi construída para o isopreno na faixa de energia de 3,0 - 100,0 eV com variação angular de $1,5^\circ$ - 5° . Revelou que conforme aumenta-se o ângulo de espalhamento, há diminuição da intensidade das transições dipolares e deslocamento do máximo da banda para maiores energias.

Foram obtidas as seções de choque de fotoabsorção absoluta do isopreno na faixa de 3,0- 100,0 eV com energia incidente de 1,0 keV em baixa resolução (0,81 eV FWHM). Os valores de seção de choque foram colocados em escala absoluta normalizando-se os espectros de SCF com a regra de soma $S(-2)$ utilizando a polarizabilidade estática teórica do isopreno obtida no trabalho de ZHAO (2004). As seções de choque da camada interna foram estimadas por meio de uma curva polinomial. Os dados experimentais de SCF obtidos neste trabalho apresentaram boa concordância com os dados experimentais obtidos por método óptico pelo grupo de pesquisa de Martins (2009) indicando a confiabilidade nos valores de SCF para o isopreno.

As estimativas das propriedades físicas feitas pelas regras de soma e regras de soma logarítmicas, e também, a Superfície de *Bethe* para o isopreno foram apresentadas pela primeira vez na literatura e poderão ser utilizadas como referências em outros trabalhos teóricos ou experimentais.

7. REFERÊNCIAS

AU, J. W.; BRION, C. E.; Absolute oscillator strengths for the valence-shell photoabsorption (2–200 eV) and the molecular and dissociative photoionization (11–80 eV) of nitrogen dioxide. *Chemical Physical*, v. 218, n. 1, p. 109-126, 1997.

BERKOWITZ, J.; Sum rules and the oscillator strength distribution in helium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 30, n. 4, p. 881-892, 1997.

BERNINI, R. B.; Fragmentação iônica da molécula do isopreno induzida pela luz síncrotron. Dissertação (Mestrado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

BLOG PROGRESSO VERDE – discussão e informação para um planeta sustentável. il. color. Disponível em <http://progressoverde.blogspot.com.br/2008/04/pesquisa-destaca-que-capacidade-de.html>. Acesso em maio de 2013.

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; FERREIRA-RODRIGUES, A. M.; TURCI, C. C.; DE SOUZA, G. G. B.; Cross sections for elastic and inelastic electron scattering from carbon disulfide. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 39, n. 16, p. 3361-3371, 2006.

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; LUCAS, C. A.; LOPES, M. C. A.; ROCCO, M. L. M.; DE SOUZA, G. G. B.; Vacuum ultraviolet electron impact excitation of the styrene molecule: cross sections and oscillator strengths. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 42, n. 9, p. 95201-95207, 2009.

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; ROCCO, M. L. M.; LUCAS, C. A.; DE SOUZA, G. G. B.; Absolute differential cross sections for elastic and inelastic electron scattering from N₂O with 1 keV impact energy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 33, n. 20, p. 4525-4534, 2000.

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; ROCCO, M. L. M.; LUCAS, C. A.; DE SOUZA, G. G. B.; Absolute differential cross sections for elastic and inelastic electron scattering from benzene with 1 keV impact energy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 37, n. 7, p. 1467-1476, 2004.

BONHAM, R. A.; Determination of optical oscillator strengths by electron impact spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 2, p. 762-768, 1972.

BONHAM, R. A.; GEIGER, J.; Differential cross sections for the electron impact excitation of vibrational levels in molecules. *Journal Chemical Physics*, v. 51, n. 12, p. 5246-5254, 1969.

BUSZEWSKI, B.; KESY, M.; LIGOR, T.; AMANN, A.; Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*, v. 21, n. 6, p. 553-566, 2007.

CARDOSO, A. S.; PONTES, F. C.; DE SOUZA, G. G. B.; Um espectrômetro de massas de tempo-de-vôo para o estudo da ionização de amostras gasosas por elétrons rápidos (0,5–1,0 keV). *Química Nova*, v. 24, n. 3, p. 315-319, 2001.

CHAN, W. F.; COOPER, G.; BRION, C. E.; Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution: Experimental methods and measurements for helium. *Physical Review A*, v. 44, n. 1, p. 186-204, 1991.

CHAN, W. F.; COOPER, G.; SODHI, R. N. S.; BRION, C. E.; Absolute optical oscillator strengths for discrete and continuum photoabsorption of molecular nitrogen (11–200 eV). *Chemical Physics*, v. 170, n. 1, p. 81-97, 1993.

CHEN, S.; BRUCE, W. H.; Global sensitivity analysis of ozone production and O₃–NO_x–VOC limitation based on field data. *Atmospheric Environment*, v. 55, 288-296, 2012.

CLAEYS, M.; GRAHAM, B.; VAS, G.; WANG, W.; VERMEYLEN, R.; PASHYNSKA, V.; CAFMEYER, J.; GUYON, P.; ANDREAE, M.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, v. 303, n. 5661, p. 1173-1175, 2004.

DE CASTILHO, R. B.; Fotoionização de produtos naturais voláteis utilizados luz síncroton e técnicas de tempo de voo. Tese (Doutorado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2006.

DE SOUZA, G. G. B.; COUTINHO, L. H.; NUNEZ, C.; BERNINI, R.; DE CASTILHO, R. B.; LAGO, A. F.; Excitation and ionic fragmentation of gas-phase biomolecules using electrons and synchrotron radiation. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 88, n. 1, p. 012005-012017, 2007.

DE SOUZA, G. G. B.; SOUZA, A. C.; A new variable-angle intermediate-energy low-resolution electron energy loss spectrometer. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*.v. 18, n. 12, p. 1037-1039, 1985.

DE SOUZA, G. L. C.; Estudo teórico e experimental da interação de elétrons com moléculas poliatômicas. Tese (Doutorado em Ciências). UFSCar, São Carlos – SP, 2010.

DOMINGUEZ-TAYLOR, P.; RUIZ-SUAREZ, L. G.; ROSAS-PEREZ, I.; HERNÁNDEZ-SOLIS, J. M.; STEINBRECHER, R.; Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 13, p. 2780-2790, 2007.

FANO, U.; COOPER, J. W.; Spectral distribution of atomic oscillator strengths. *Reviews of Modern Physics*, v. 40, n. 3, p. 441-507, 1968.

FENG, R.; BRION, C. E.; Quantitative photoabsorption of diethyl ether in the valence and carbon 1s inner shell regions (5–360 eV). *Chemical Physics*, v. 284, n. 3, p. 615-623, 2002.

FENG, R.; COOPER, G.; BRION, C. E.; Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene: quantitative photoabsorption in the UV, VUV and soft X-ray regions. *Journal Electron Spectroscopy Related Phenomena*, v. 123, n. 2, p. 199-209, 2002.

FENG, R.; COOPER, G.; BURTON, G. R.; BRION, C. E.; AVALDI, L.; Absolute photoabsorption oscillator strengths by electron energy loss methods: the valence and S 2p and 2s inner shell of sulphur dioxide in the discrete and continuum regions (3,5 – 260 eV). *Chemical Physics*, v. 240, n. 3, p. 371-386, 1999.

GUENTHER, A.; KARL, T.; HARLEY, P.; WIEDINMYER, C.; PALMER, P. I.; GERON, C.; Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 6, n. 11, p. 3181-3210, 2006.

HATANO, Y.; Interaction of photons with molecules – cross-sections for photoabsorption, photoabsorption and photodissociation. *Radiation and Environment Biophysics*, v. 38, n. 4, p. 239 -247, 1999.

INOKUTI, M.; Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules: the Bethe theory revisited. *Reviews Modern Physics*, v. 43, n. 3, p. 297-347, 1971.

INOKUTI, M.; ITIKAWA, Y.; TURNER, J. E.; Addenda: Inelastic collisions of fast charged particles with atones and molecules: The Bethe theory revisited. *Reviews Modern Physics*, v. 50, n. 1, p. 23-35, 1978.

JONES, A. W.; LAGESSON, V.; TAGESSON, C.; Determination of isoprene in human breath by thermal desorption gas chromatography with ultraviolet detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Applications*, v. 672, n. 1, p.1-6, 1995.

JPL PUBLICATION 97-4. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *Evaluation number 12*, NASA, Jet Propulsion Laboratory, January 15, 1997.

KUMAR, A.; THAKKAR, A. J.; Dipole oscillator strength distributions with improved high-energy behavior: dipole sum rules and dispersion coefficients for Ne, Ar, Kr, and Xe revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 7, p. 074301-074309, 2010.

KUMAR, A.; THAKKAR, A. J.; Dipole polarizability, sum rules, mean excitation energies, and long-range dispersion coefficients for buckminsterfullerene C₆₀. *Chemical Physics Letters*, v. 516, n. 4, p. 208-211, 2011a.

KUMAR, A.; THAKKAR, A. J.; Ozone: unresolved discrepancies for dipole oscillator strength distributions, dipole sums, and van der Waals coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 7, p. 074303-074310, 2011b.

KUZMA, J.; NEMECEK-MARSHALL, M.; POLLOCK, W. H.; FALL, R.; Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene. *Current Microbiology*, v. 30, n. 2, p. 97-103, 1995.

LAGO, A. F.; SANTOS, A. C. F.; DE SOUZA, G. G. B.; Charge separation mass spectrometry study of the chloroform molecule following valence and Cl 2p photoionization. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 262, n. 3, p. 187-195, 2007.

LAGO, A. F.; SANTOS, A. C. F.; DE SOUZA, G. G. B.; Mass spectrometry study of the fragmentation of valence and core-shell (Cl 2p) excited CHCl_3 and CDCl_3 molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 120, n.20, p. 9547-9555, 2004.

LELIEVELD, J.; BUTLER, T. M.; CROWLEY, J. N.; DILLON, T. J.; FISCHER, H.; GANZEVELD, L.; HARDER, H.; LAWRENCE, M. G.; MARTINEZ, M.; TARABORRELLI, D.; WILLIAMS, J.; Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, v. 452, n. 7188, p. 737-740, 2008.

MARTINS, G.; FERREIRA-RODRIGUES, A. M.; RODRIGUES, F. N.; DE SOUZA, G. G. B.; MASON, N. J.; EDEN, S.; DUFLOT, D.; FLAMENT, P.; HOFFMANN, S. V.; DELWICHE, J.; HUBIN-FRANSKINF, M. J.; LIMÃO-VIERA, P.; Valence shell electronic spectroscopy of isoprene studied by theoretical calculations and by electron scattering, photoelectron, and absolute photoabsorption measurements. *Physical Chemistry Chemical and Physics*, v. 11, n. 47, p. 11219-11231, 2009.

MONSON, R. K.; GROTE, R.; NIINEMETS, Ü.; SCHNITZLER, J-P.; Modeling the isoprene emission rate from leaves. *New Phytologist*, v.195, n.3, p. 541-547, 2012.

MSEZANE, A. Z.; SAKMAR, I. A.; Universal formula to extrapolate the generalized oscillator strength through the unphysical region to $K^2 = 0$. *Physical Review A*, v. 49, n.4, p. 2405-2410, 1994.

NAKASHIMA, Y.; TSURUMARU, H.; IMAMURA, T.; BEJAN, I.; WENGER, J. C.; KAJII, Y.; Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene. *Atmospheric Environment*, v. 62, 243-247, 2012.

NAPOLE-RODRIGUES, A. M.; Excitação e fragmentação de nitrilas em regiões de formação estelar sob a ação de elétrons e fótons (ultravioleta de vácuo e raios x). Tese (Doutorado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2007.

O'HARA, M. E.; O'HEHIR, S.; GREEN, S.; MAYHEW, C. A.; Development of a protocol to measure volatile organic compounds in human breath: a comparison of rebreathing and on-line single exhalations using proton transfer reaction mass spectrometry. *Physiological Measurement*, v. 29, n. 3, p. 309-330, 2008.

OLNEY, T. N.; CANN, N. M.; COOPER, G.; BRION, C. E.; Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chemical Physics*, v. 223, n. 1, p. 59-98, 1997.

Origin Lab Corporation, version Pro 8, Northampton, MA, 2012.

PADHY, P. K.; VARSHNEY, C. K.; Isoprene emission from tropical tree species. *Environment Pollution*, v. 135, n. 1, p. 101-109, 2005.

PHILLIPS, M.; GREENBERG, J.; AWAD, J.; Metabolic and environmental origins of volatile organic compounds in breath. *Journal of Clinical Pathology*, v. 47, n. 11, p. 1052-1053, 1994.

PILLING, S.; BAPTISTA, L.; BOECHAT-ROBERTY, H. M.; ANDRADE, D. P. P.; Formation routes of interstellar glycine involving carboxylic acids: possible favoritism between gas and solid phase. *Astrobiology*, v. 11, n. 9, p. 883-893, 2011.

REVISTA PLANTAR. il. color. Disponível em <http://www.revistaplantar.com.br/cultura-da-seringueira-conquista-destaque-em-goias/>. Acesso em maio de 2013.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C.; Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.

ROCCO, M. L. M.; DE SOUZA, G. G. B.; LOPES, M. C. A.; LUCAS, C. A.; Excitação eletrônica das moléculas de metacrilato de metila e estireno na região do ultravioleta de vácuo. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 43-46, 1998.

RODRIGUES, F. N.; Nova versão de um analisador de elétrons de lentes cilíndricas eletrostática para uso em espectroscopia de perda de energia elétrons. Dissertação (Mestrado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

RODRIGUES, F. N.; Processos inelásticos em colisões de elétrons com moléculas poliatômicas: Superfícies de Bethe e regras de soma. Tese (Doutorado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2011.

SIGAUD, L.; FERREIRA, N.; DE JESUS, V. L. B.; WOLFF, W.; DE BARROS, A. L. F.; DOS SANTOS, A. C. F.; MENEZES, R. S.; ROCHA, A. B.; SHAH, M. B.; MONTENEGRO, E. C.; Cross-section measurements for the fragmentation of CHClF_2 by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 10, p. 105203-105212, 2010.

SIGMA-ALDRICH; Safety Data Sheet, 2002. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/464953?lang=pt®ion=BR>. Acesso em maio de 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; Química Orgânica. v. 2. 9º ed. LTC: São Paulo, 2009, 494 p.

TAALMAN, R. D. F. M. Isoprene: background and issues. *Toxicology*, v. 113, n. 2, p. 242-246, 1996.

TRAJMAR, S. Electron impact spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, v. 13, n. 7, p. 14-20, 1980.

TRAJMAR, S.; REGISTER, D. F.; CHUTJIAN, A.; Electron scattering by molecules II. Experimental methods and data. *Physics Reports*, v. 97, n. 5, p. 219-356, 1983.

TRULSON, M. O.; MATHIES, R. A.; Excited-state structure and dynamics of isoprene from absolute resonance Raman intensities. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 32, p. 5741-5747, 1990.

VELLOSA, J. C. R.; BARBOSA, V. F.; OLIVEIRA, O. M. M.; Pesquisa de produtos naturais: plantas e radicais livres. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 4, n. 2, p. 119-130, 2007.

VIDMA, K. V.; FREDERIX, P. W. J. M.; PARKER, D. H.; BAKLANOV, A. V.; Photodissociation of van der Waals clusters of isoprene with oxygen, C₅H₈-O₂, in the wavelength range 213–277 nm. *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 5, p. 054305-054315, 2012.

WAGNER, W. P.; NEMECEK-MARSHALL, M.; FALL, R.; Three distinct phases of isoprene formation during growth and *Sporulation of Bacillus Subtilis*. *Journal of Bacteriology*, v. 181, n. 15, p. 4700-4703, 1999.

ZHANG, H.; YING, Q.; Secondary organic aerosol formation and source apportionment in Southeast Texas. *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 19, p. 3217-3227, 2011.

ZHAO, J.; ZHANG, R.; Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H₃O⁺) and volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 14, p. 2177-2185, 2004.

APÊNDICE A – Valores de SCF do isopreno

Tabela 2. Seção de choque absoluta para fotoabsorção do isopreno de 3,0 até 100,0 eV medida por impacto de elétrons em baixa resolução (~0,8 eV FWHM). E – energia em eV intervalo de 3 a 100 eV, com passo 0,2) e SCF – seção de choque em Mbarn.

SCF ₍₁₋₅₄₎	SCF ₍₅₅₋₁₀₈₎	SCF ₍₁₀₉₋₁₆₂₎	SCF ₍₁₆₃₋₂₁₆₎	SCF ₍₂₁₇₋₂₇₀₎	SCF ₍₂₇₁₋₃₂₄₎	SCF ₍₃₂₅₋₃₇₈₎	SCF ₍₃₆₉₋₄₃₂₎	SCF ₍₄₃₃₋₄₈₆₎
5,745	84,022	109,418	58,480	34,099	23,298	17,815	14,679	12,703
6,352	87,730	108,744	57,804	33,815	23,162	17,741	14,634	12,674
5,998	91,733	108,935	57,139	33,535	23,028	17,667	14,590	12,645
5,849	94,986	105,614	56,486	33,260	22,895	17,595	14,545	12,615
6,060	98,183	104,819	55,843	32,989	22,764	17,523	14,502	12,587
6,493	99,200	104,608	55,211	32,721	22,634	17,452	14,458	12,558
5,865	100,845	105,177	54,590	32,458	22,506	17,381	14,415	12,529
6,192	103,007	104,861	53,979	32,198	22,380	17,312	14,373	12,501
6,471	106,065	105,234	53,378	31,942	22,255	17,243	14,330	12,473
9,759	109,188	103,037	52,787	31,690	22,132	17,174	14,288	12,445
14,721	112,084	101,733	52,206	31,441	22,010	17,106	14,247	12,417
15,875	113,906	100,440	51,634	31,196	21,889	17,039	14,206	12,397
21,797	115,463	99,157	51,072	30,954	21,770	16,973	14,165	12,362
28,331	116,473	97,886	50,520	30,716	21,653	16,907	14,124	12,335
28,867	117,786	96,627	49,976	30,482	21,536	16,842	14,084	12,308
24,360	119,315	95,381	49,441	30,250	21,421	16,778	14,044	12,281
22,801	122,384	94,149	48,916	30,022	21,308	16,714	14,004	12,254
18,669	124,515	92,930	48,398	29,797	21,196	16,651	13,965	12,228
18,467	125,355	91,726	47,890	29,575	21,085	16,588	13,926	12,202
18,130	124,927	90,537	47,390	29,357	20,975	16,526	13,887	12,176
21,442	125,996	89,362	46,897	29,141	20,867	16,465	13,849	12,150
17,264	125,983	88,203	46,413	28,928	20,760	16,404	13,811	12,124
17,631	126,420	87,059	45,937	28,719	20,654	16,344	13,773	12,098
17,877	127,466	85,930	45,469	28,512	20,549	16,284	13,735	12,073
17,272	129,212	84,817	45,008	28,308	20,445	16,225	13,698	12,048
22,526	129,225	83,720	44,554	28,107	20,343	16,166	13,661	12,022
22,360	128,330	82,639	44,108	27,908	20,242	16,108	13,625	11,997
25,542	128,247	81,573	43,669	27,712	20,142	16,051	13,588	11,973
26,038	127,068	80,523	43,237	27,519	20,043	15,994	13,552	11,948
29,048	126,581	79,489	42,812	27,329	19,945	15,937	13,516	11,924
30,494	127,290	78,470	42,394	27,141	19,848	15,881	13,481	11,899
35,244	128,360	77,467	41,982	26,955	19,753	15,826	13,446	11,875
33,881	129,137	76,480	41,577	26,773	19,658	15,771	13,411	11,851
37,725	130,086	75,508	41,179	26,592	19,564	15,716	13,376	11,827
39,001	129,251	74,551	40,786	26,414	19,472	15,663	13,342	11,804
43,279	128,520	73,609	40,400	26,238	19,380	15,609	13,307	11,780
45,277	128,815	72,682	40,020	26,065	19,290	15,556	13,273	11,757
45,625	126,660	71,771	39,646	25,894	19,200	15,504	13,240	11,733
47,202	126,150	70,873	39,278	25,725	19,112	15,452	13,206	11,710
50,668	124,241	69,991	38,915	25,558	19,024	15,400	13,173	11,687
51,723	123,317	69,123	38,558	25,393	18,937	15,349	13,140	11,664
51,944	120,980	68,269	38,207	25,231	18,851	15,298	13,107	11,642
51,580	121,269	67,429	37,861	25,071	18,767	15,248	13,075	11,619
55,306	120,844	66,717	37,521	24,912	18,683	15,198	13,043	11,597
61,723	122,384	65,904	37,185	24,756	18,600	15,149	13,011	11,575
64,114	121,368	65,105	36,855	24,602	18,517	15,100	12,979	11,552
65,726	120,337	64,318	36,530	24,449	18,436	15,052	12,948	11,530
68,272	116,946	63,545	36,216	24,299	18,355	15,004	12,916	11,509
71,303	115,404	62,784	35,894	24,151	18,276	14,956	12,885	11,487
73,233	113,492	62,036	35,583	24,004	18,197	14,909	12,854	11,465
74,655	112,442	61,301	35,278	23,859	18,119	14,862	12,824	11,444
76,625	110,126	60,578	34,976	23,716	18,042	14,816	12,793	11,422
78,453	111,429	59,867	34,679	23,575	17,965	14,770	12,763	11,401
79,825	110,621	59,168	34,387	23,436	17,890	14,724	12,733	11,380