



Universidade Federal de Juiz de Fora

Departamento de Física

**Mecanismos de Fragmentação Iônica da R-carvona
Produzidos pelo Impacto de Elétrons com Baixas
Energias**

Raony Antonio de Almeida Amorim

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção
do título de Doutor em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Amorim, Raony Antonio de Almeida.

Mecanismos de Fragmentação Iônica da R-carvona Produzidos pelo Impacto de Elétrons de Baixas Energias / Raony Antonio de Almeida Amorim. -- 2023.

115 p. : il.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Espectro de Massa. 2. Seções de Choque de Ionização. 3. Fragmentação Iônica. 4. Appearance Energy. 5. R-carvona. I. Lopes, Maria Cristina Andreolli, orient. II. Título.

Raony Antonio de Almeida Amorim

"Mecanismos de Fragmentação Iônica da R-carvona Produzidos pelo Impacto de Elétrons com Baixas Energias"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 13 de abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Maria Cristina Andreolli Lopes, Professor(a)**, em 13/04/2023, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eduardo Fellows, Usuário Externo**, em 13/04/2023, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Teixeira do Nascimento Varela, Usuário Externo**, em 13/04/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino, Coordenador(a)**, em 13/04/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Professor(a)**, em 13/04/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1223264** e o código CRC **43185B95**.

“Só sei que nada sei”
Sócrates

Dedico este trabalho à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes, à minha mãe Odinéia V. de Almeida Amorim, à minha avó Isaura Efigênia de Jesus (*in memoriam*), à minha companheira Mariana Ricardo da Silva, aos familiares e aos meus amigos, cujo apoio foi extremamente importante.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à minha família, que é a minha maior fonte de inspiração, força e determinação. Em especial à minha mãe, por cultivar a minha curiosidade sobre o mundo desde criança, à minha avó Isaura (*in memoriam*), que está sempre comigo e à minha companheira Mariana por sempre me dar forças para continuar.

Agradeço imensamente à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes pela orientação deste trabalho, pela oportunidade, por toda paciência, por toda dedicação e por todo conhecimento transmitido a mim.

Aos colegas de trabalho do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular), em especial ao meu amigo Wesley, que foi quem mais convivi.

Aos colaboradores estrangeiros Professor Michael Brunger (*in memoriam*), Professor Gustavo Garcia e ao Dr. Darryl Jones, pela contribuição neste trabalho.

Ao Domingos, secretário do Programa de Pós-Graduação em Física, pelo trabalho incessante e apoio ao crescimento profissional dos alunos.

Ao Departamento de Física, pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

Agradeço a todos os professores com quem tive contato e que contribuíram para o meu amadurecimento científico.

Agradeço também aos meus amigos, os quais dividi muitos momentos nessa jornada que jamais esquecerei. Todas as longas horas de estudos, longos debates sobre ciência e sobre a vida, certamente contribuíram para o meu desenvolvimento como pessoa e como cientista.

À FAPEMIG pela bolsa de doutorado.

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES, FINEP e UFJF pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

Agradeço à Deus, à maneira que acredito, por todo suporte espiritual e mental.

Sumário

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Espectrometria de Massa.....	7
2.1 - Histórico do Desenvolvimento da Espectrometria de Massa e suas Aplicações.....	7
2.2 - Colisões de Elétrons com Alvos Moleculares.....	10
2.3 - Princípios da Espectrometria de Massas.....	13
2.4 - Fonte de Ionização por Impacto de Elétrons.....	15
2.5 - Analisador de Massas Quadrupolar.....	16
2.6 - Detector.....	18
2.7 - O Espectro de Massa.....	19
2.8 - Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs) e Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs).....	20
2.8.1 - Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs).....	20
2.8.2 - Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs).....	22
2.9 - <i>Appearance Energy</i> (AE), Energia de Ionização (EI) e Expoente de Wannier (p).....	23
Capítulo 3 - Aspectos Experimentais.....	27
3.1 - Introdução.....	27
3.2 - Câmara e Sistema de Alto Vácuo.....	28
3.3 - Espectrômetro de Massa.....	30

3.3.1 - Unidade de Interface do Espectrômetro de Massas (<i>Mass Spectrometer Interface Unit</i> - MSIU).....	31
3.3.2 - Cabeça de Radiofrequência (RF Head).....	32
3.3.3 - Energy Pulse Ion Counter (EPIC).....	32
3.4 - Processo de Admissão da Amostra no Espectrômetro.....	35
3.4.1 - Purificação da Amostra pelo Processo Freeze Pump.....	35
3.4.2 - Sistema de Inserção de Amostra no Espectrômetro.....	36
Capítulo 4 - Estudo da Fragmentação da R-carvona.....	39
4.1 - Características Físico-químicas da R-carvona.....	39
4.2 - Aquisição de Dados da R-carvona.....	40
4.3 - O Espectro de Massa da R-carvona.....	41
4.4 - <i>Appearance Energies</i> (AE) e Expoentes de Wannier (<i>p</i>).....	50
4.5 - Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs).....	61
4.6 - Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) Absoluta.....	84
Capítulo 5 - Conclusão e Perspectivas Futuras.....	92
Referências Bibliográficas.....	94

Lista de Figuras

Figura 1. Fórmula estrutural da R-carvona (hortelã) e da D-carvona (cominho) [17].....	2
Figura 2.1. Diagrama representativo da colisão entre um elétron e com uma molécula AB qualquer.....	11
Figura 2.2. Esquema representativo dos principais componentes de um espectrômetro de massas.....	14
Figura 2.3. Diagrama esquemático da fonte de ionização por impacto de elétrons. Os elétrons produzidos pelo filamento colidem com a molécula da amostra produzindo cátions. Estes cátions são extraídos da gaiola de ionização através das placas da óptica eletrônica.....	16
Figura 2.4. Diagrama representativo de um analisador de massas quadrupolar	17
Figura 2.5. Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons secundários, quando um íon AB^+ atinge a entrada do detector. Fonte: www.wikiwand.pt/Espectrometria_de_massa	18
Figura 2.6. Espectro de massa do argônio. Fonte: NIST(http://webbook.nist.gov/chemistry).....	20
Figura 2.7. Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs) relativas para o cátion formado pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona com massa igual a 41u.m.a.. Os erros são assoma do quadrado da incerteza nas medidas experimentais das SCIPs.....	22
Figura 2.8. Ilustração gráfica da utilização da função de Wannier para ajustes aos dados experimentais para determinação de AE e Expoentes de Wannier.....	26
Figura 3.1. Vista geral do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM, onde está instalado o espectrômetro de massas. Nesta fotografia pode-se observar a cabeça de radiofrequência do HIDEN EPIC300 localizada o topo da câmara de alto vácuo, as linhas de gás para introdução das amostras no aparelho e o MSIU.....	28
Figura 3.2.a) Diagrama dos principais componentes da câmara de vácuo.....	29
Figura 3.2.b) Diagrama de uma seção transversal da câmara de vácuo.	29
Figura 3.3. Diagrama do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN	31
Figura 3.4. Interface do software de controle do EM HIDEN.....	32

Figura 3.5. Diagrama dos componentes internos do EPIC [71].....	33
Figura 3.6. Diagrama da gaiola de ionização das moléculas do gás por meio do impacto de elétrons produzidos por um filamento. [71].....	34
Figura 3.7. Processo de purificação chamado de <i>Freeze pump</i> . Este processo é realizado utilizando a linha de gás e repetido até que a amostra esteja livre de impurezas.Fonte: Referência [72].....	36
Figura 3.8. Diagrama do sistema de admissão da amostra na câmara de alto vácuo.....	37
Figura 3.9. Linha de entrada da R-carvona no espectrômetro de massas utilizado no LEAM.....	38
Figura. 4.1. Espectro de massa da R-carvona registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV.....	42
Figura 4.2. Curvas de limiar de fragmentação iônica registradas para as massas 28 u.m.a., 29 u.m.a., 39 u.m.a. e 41 u.m.a., onde foi realizado o ajuste de Wannier modificado para a determinação dos <i>Appearance Energies</i> (AEs) e dos expoentes de Wannier (p). Observa-se nestas figuras a alta qualidade do ajuste obtido na determinação dos AEs da função exponencial na equação (2.17).....	54
Figura 4.3. Curvas de limiar de fragmentação iônica registradas para as massas 82 u.m.a., 108 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a., onde foi realizado o ajuste de Wannier modificado para a determinação dos <i>Appearance Energies</i> (AEs) e dos Expoentes de Wannier (p).....	55
Figura 4.4. Mecanismos sugeridos das vias de fragmentação iônica da R-carvona, onde as Energias de Aparência (AEs) são encontradas através do ajuste de uma Lei de Wannier estendida às curvas de limiar de fragmentação iônica relevantes dos íons estudados em destaque.....	58
Figura 4.5. Sugestão de mecanismo estrutural molecular do processo de fragmentação da R-carvona e das <i>Appearance Energies</i> (AEs) que encontramos através da Lei de Wannier estendida para as curvas de limiar de fragmentação iônica dos íons estudados.....	60
Figura 4.6 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	63
Figura 4.6 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	64
Figura 4.7 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	65

Figura 4.7 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	66
Figura 4.8 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	67
Figura 4.8 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.....	68
Figura 4.9. Um resumo das distribuições típicas observadas nos perfis das seções de choque de ionização parciais (SCIP) da R-carvona.....	70
Figura 4.10. Seleção de nossas SCIPs para cátions formados na fragmentação de R-carvona. Destaca-se o fato que, cátions produzidos por um único mecanismo de fragmentação, mostrados em cada janela, possuem valores de AE semelhantes e SCIP com o mesmo perfil.....	72
Figura 4.11. Seção de Choque de Ionização Totais (SCITs) absolutas para a R-carvona, obtidas neste trabalho.....	87
Figura 4.12. Seção de Choque de Ionização Total por impacto de elétrons absoluto experimental (SCIT) para a R-carvona obtida neste trabalho, em comparação com seções de choque teóricas IAM-SCAR+I e BEB. As SCIT experimentais foram obtidas levando-se em conta a soma de 78 cátions, representando 97,3% dos cátions medidos dentro do espectro de massa da R-carvona. Sua normalização para a escala absoluta foi calculada a partir de um único ponto, a 25 eV, utilizando-se o valor médio do SCIT obtido com os métodos teóricos IAM-SCAR+I e BEB. Ver texto e legenda para mais detalhes. Observe que a inserção mostra a mesma comparação, mas com o resultado IAM-SCAR+I tendo seu primeiro limiar de ionização movido para o valor experimental conhecido (deslocamento ~-2 eV).....	88
Figura 4.13. Espectro de Massa em escala absoluta da R-carvona usando o impacto de elétrons de 70 eV.....	91

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Características Físico-Químicas da R-carvona [73, 74].....39

Tabela 4.2. Atribuições e abundâncias relativas para os cátions observados no espectro da R-carvona registrado para o impacto de elétrons de 70 eV, comparados com dados disponíveis do NIST [75] e SDBS [78]. As prováveis identidades de picos estão em itálico. Os fragmentos de massa para os quais determinamos os valores das AE estão em negrito. O número de valores de AE identificados para cada fragmento de massa é especificado entre parênteses. As abundâncias relativas foram obtidas em relação ao pico de base em 82 u.m.a. e as contribuições de fundo nestas medidas são dadas como uma porcentagem. Nestas atribuições, consideramos que todos os picos registrados são devidos à formação de cátions de monocarregados, conforme discutido no texto.....44

Tabela 4.3. *Appearance Energies* (AE) e expoentes de Wannier (p), obtidos para os principais cátions da R-carvona formados no processo de fragmentação por impacto de elétrons. Os resultados correspondentes do NIST [75], disponíveis em eV, também são listados.....52

Tabela 4.4. Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) para fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona. As atribuições de pico provisórias estão em itálico. A incerteza geral nos dados fornecidos abaixo inclui a incerteza nas medições do SCIPs e o erro na normalização para o valor absoluto das SCITs. As incertezas gerais no SCIPs são apresentadas entre parênteses e as unidades de massa de cada fragmento estão em u.m.a.....73

Tabela 4.5: Seções de Choque de Ionização Totais (SCIT) para fragmentação por impacto de elétrons da R-Carvona obtidas experimentalmente e teoricamente, usando os métodos Binary-Encounter-Bethe (BEB) e modelo de átomos independentes com regra de aditividade corrigida por blindagem mais termos de interferência (IAM-SCAR+I).....90

RESUMO

Neste trabalho estudamos a fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona ($C_{10}H_{14}O$), uma molécula presente em grandes quantidades na hortelã pimenta (*Menta Spicata*) e que possui diversas aplicações na área da saúde, destacando-se no seu potencial no tratamento contra o câncer. Foram realizadas medidas experimentais da formação dos cátions produzidos pelo impacto de elétrons na molécula R-carvona, usando um Espectrômetro de Massa Quadrupolo Híbrido (EPIC 300), na região de massas de 1-151 u.m.a., com resolução em massa de 1 u.m.a.. O espectro de massa da R-carvona, registrado para energia eletrônica incidente de 70 eV, revelou as seções de choque de formação de 103 cátions diferentes, por ionizações direta ou dissociativa. O número de fragmentos registrados neste espectro foi muito maior do que o relatado em estudos anteriores reportados na literatura, usando impacto de elétrons, muito provavelmente devido à maior resolução de massa de nosso espectrômetro. As abundâncias relativas dos cátions formados, comparam-se razoavelmente bem com os valores correspondentes relatados na literatura. Seções de choque de ionização parciais (SCIPs) individuais para 78 dos fragmentos catiônicos registrados com maiores intensidades no espectro de massa, foram medidas pela primeira vez neste trabalho, nas regiões de energias de impacto de elétrons de seus limiares até 100 eV. Também foram obtidas pela primeira vez, ao nosso conhecimento, as Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs) da R-Carvona. Além disso, foram determinadas as energias de aparecimento (*appearance energies* - AEs) e expoentes de Wannier para 38 dos fragmentos catiônicos observados em nosso Espectro de Massa, 36 delas inéditas na literatura. A partir dos dados gerados neste trabalho, foi possível propor diversos mecanismos de fragmentação iônica e mecanismos estruturais de fragmentações iônicas da R-carvona, correlacionando-os ineditamente com os valores de AEs e de perfis de SCIPs.

Palavras-chave: Espectro de Massa, Seções de Choque de Ionização, Fragmentação Iônica, Limiares de Ionização, *Appearance Energy*, R-carvona.

ABSTRACT

In this work, the ionic fragmentation of R-carvone ($C_{10}H_{14}O$) from electron impact was studied. R-carvone is a molecule presents in large quantities in peppermint (*Menta Spicata*) and which has several applications in the health area, highlighting its potential in the treatment against the cancer. The experimental measurements of the cations formation produced by the electron impact on the R-carvone molecule were carried out, using a Hiden Quadrupole Mass Spectrometer (EPIC 300), in the mass region of 1-151 amu , with resolution of 1 u.m.a.. The mass spectrum, recorded for incident electron energy of 70 eV, was placed in absolute scale, revealing cross sections of 103 different formed cations, by direct or dissociative ionization of R-carvone. The number of fragments recorded in this spectrum was much higher than that observed in previously reported studies using electron impact, most likely due to the higher mass resolution of our spectrometer. The relative abundances of the formed cations compare reasonably well with the corresponding values reported in the literature. Individual partial ionization cross sections (PICS) for 78 cations recorded with high intensities in the mass spectrum were measured for the first time in this work, to the best of our knowledge, in the electron impact energy regions of their formation thresholds up to 100 eV. Total ionization cross sections (TICS) of R-Carvone were also obtained for the first time in this work. Furthermore, appearance energies (AEs) and Wannier exponents (ρ s) were determined for 38 of the cationic fragments observed in the mass spectrum, 36 of them for the first time in the literature. From the data generated in this work, it was possible to propose several mechanisms of ionic fragmentation and molecular structural ionic fragmentation mechanisms for R-carvone, correlating them with the values of AEs and PICS profiles.

Keywords: Mass Spectrum, Ionization Cross Sections, Ionic Fragmentation, Ionization Thresholds, Appearance Energy, R-carvone.

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos 100 anos, a utilização de técnicas espectrométricas tem sido cada vez mais aplicada, em conjunto com técnicas teórico-computacionais, na investigação e no estudo de processos de fragmentações moleculares. Pode-se citar como exemplo onde essas duas grandes áreas cooperam, trabalhos desenvolvidos com moléculas de caráter de desenvolvimento tecnológico [1 - 4], interesse biológico [5, 6], fármacos [7, 8], medicinais [9, 10] e entre outros. Neste contexto, a medicina natural, que aplica plantas para o tratamento e prevenção de doenças, tem registrado um avanço importante, impulsionada principalmente por estes estudos espectrométricos, em associação aos avanços computacionais. O profundo conhecimento em nível molecular na utilização de plantas medicinais para o tratamento de doenças torna-se importante para entender as observações empíricas, frente a uma compreensão de estrutura e atividade de compostos no meio biológico.

Uma das características de plantas com múltiplas propriedades terapêuticas são seus óleos essenciais, que possuem diversas ações biológicas, tais como antibacteriana, antifúngica, antioxidante, citotóxica e analgésica, entre outros. Podemos encontrar na literatura diversos estudos sobre os compostos ativos presentes em óleos essenciais, com o objetivo de compreender melhor suas propriedades e aplicações. [11 - 15]. A aplicação da carvona ($C_{10}H_{14}O$), por exemplo, tem se destacado, por se tratar de um composto encontrado na natureza e facilmente obtido sem geração de resíduos tóxicos. Ela consiste em um composto ativo, um terpeno, usualmente encontrado em biomoléculas de óleos essenciais, que podem ser obtidos de sementes do cominho (*Carum carvi*), dill (*Anethum graveolens*), hortelã pimenta (*Mentha spicata L.*) e erva-cidreira (*Lippia alba*) [16].

A molécula de carvona se encontra na natureza em duas formas diferentes, a D-carvona e a R-carvona, como é mostrado na Figura 1.1. Enquanto a D-carvona é encontrada na semente de cominho, a R-carvona é encontrada em grande quantidade na

hortelã pimenta (*Mentha spicata L.*). Estes compostos, apesar de apresentarem a mesma fórmula molecular ($C_{10}H_{14}O$), o mesmo grupo funcional e o mesmo tipo de cadeia, possuem estruturas distintas, sendo estereoisômeros enantioméricos, que possuem a imagem especular não sobreponível um do outro, ou seja, são compostos quirais. A R-carvona, também denominada L-carvona, é o isômero levógiro, enquanto a D-carvona ou S-carvona é o isômero dextrógiro. A classificação dextrógiro (+) e levógiro (-) faz referência às suas propriedades ópticas, por girarem o plano de propagação da luz no sentido horário ou anti-horário, respectivamente. A nomenclatura R e S identifica qual enantiômero se refere, sendo o R = Rectus para o movimento horário e o S = Sinister para o movimento anti-horário, em relação a posição do constituinte com maior número atômico (no caso o oxigênio) ligado ao grupo quiral. Estes dois enantiômeros da carvona possuem densidade, solubilidade, ponto de fusão e ebulição iguais, embora sua quiralidade, que as define como moléculas diferentes, dá razão à diferentes funções nos processos biológicos, ou seja, em uma reação química, deve existir diferentes substratos e receptores para cada uma das diferentes moléculas, chegando a diferentes resultados. Importante notar que a R-carvona e a D-carvona possuem também diferentes espectros de massa, ou seja, alguns dos fragmentos registrados se diferem, assim como algumas das intensidades registradas.

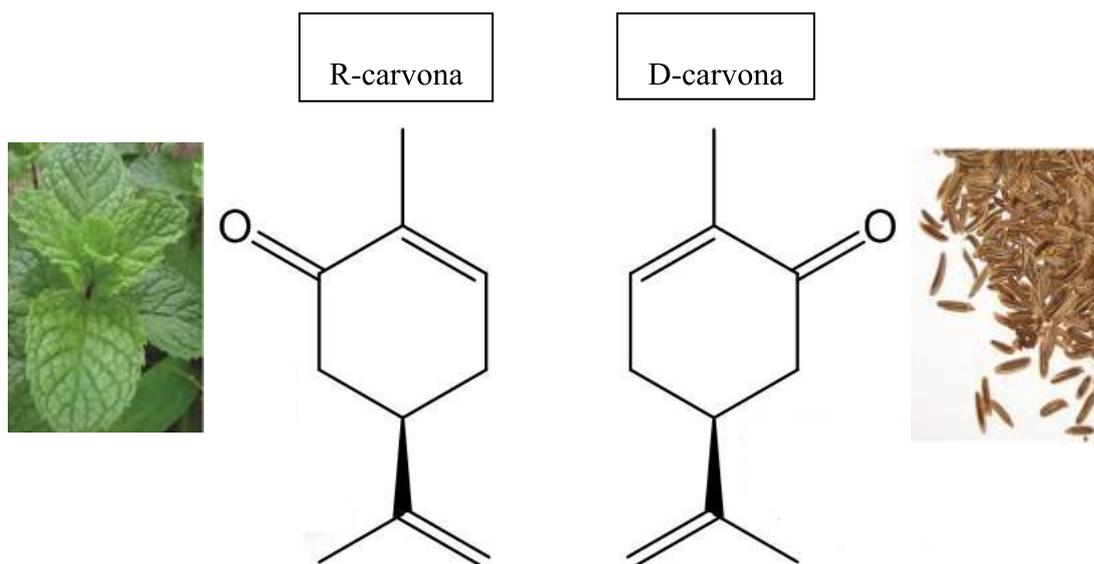


Figura 1.1. Fórmula estrutural da R-carvona (hortelã) e da D-carvona (cominho) [17].

Propriedades Biológicas da R-Carvona

Ambos enantiômeros da carvona apresentam atividades biológicas fantásticas, como por exemplo, atividade antifúngica para a *Candida Parapsilosis*, a *Candida krusei*, o *Aspergillus flavus* e o *Aspergillus fumigatus* e também, são citotóxicas em células de Hela [18], um tipo de célula imortal usada em pesquisas científicas. Aqui destacaremos especificamente as propriedades biológicas da R-carvona, que é o objeto de estudo deste trabalho.

A R-carvona apresenta valiosas propriedades terapêuticas, como no tratamento de transtornos psiquiátricos e enfermidades relacionadas ao sistema nervoso, devido a sua atividade antinociceptiva, que contribui para a capacidade de anular ou reduzir a percepção e transmissão de estímulos que causam dor [19, 20]. Ela também possui propriedades anticonvulsivante que bloqueia os canais de sódio voltagem-dependente [21] ou seja, não permite a propagação direta de sinais elétricos no cérebro, é um agente antiespasmódico, reduz gases intestinais, facilita o parto e é um fortificante. Mas, a característica mais surpreendente da R-carvona foi reportada em estudos de realizados por Paul Hergenrother *e cols.* [22], que demonstraram que ela induz a apoptose de células cancerígenas através da produção de proteínas caspases. Estes estudos demonstraram que a apoptose, que ocorre naturalmente apenas em células saudáveis, pode ser induzida em células cancerígenas na presença das caspases [23]. Embora já se tenha reconhecimento popular da hortelã em diversas terapias e da importância e diversas aplicações da R-carvona em áreas biomédicas, as informações disponíveis do ponto de vista molecular ainda são fragmentárias na literatura, havendo uma grande necessidade do desenvolvimento de estudos que caracterizem, qualifiquem e quantifiquem suas propriedades moleculares, sob os mais diferentes aspectos, em nível fundamental.

O primeiro espectro de massa da R-carvona publicado na literatura foi produzido por G. von Büнау *e cols.* (1967) [24], onde algumas rotas de fragmentação da R-carvona e da formação dos íons mais abundantes observados no espectro, foram propostos. Três décadas após este estudo, a fotoionização da R-carvona foi investigada por Garcia *e cols.*

[25] usando radiação síncrotrônica de baixa energia, na região de energia a partir de seu limiar para ionização, registrado em $8,7 \pm 0,05$ eV, até 11 eV. Os dados dos espectros de fotoelétrons limiares reportados neste estudo foram interpretados com o auxílio de cálculos da Função de Green de Valência Externa (OVGF), para identificar o caráter dos orbitais mais externos da R-carvona e deduzir os seus potenciais de ionização. De Castilho *et cols.* (2014) [26] reportaram dados sobre a excitação eletrônica e a dissociação iônica da R-carvona em torno da borda do oxigênio (525–555 eV), usando também radiação síncrotrônica e técnicas de espectrometria por tempo de voo. Para fins de comparação, eles também registraram espectros de massa da camada de valência da R-carvona, utilizando lâmpada de He I (21,21 eV) e de camadas interna (com a radiação síncrotron) na região de energia de 520 eV a 545 eV. Estes estudos revelaram que em torno da borda 1s do oxigênio, ocorre uma extensa fragmentação do esqueleto molecular, com a formação dos fragmentos iônicos H^+ , H_2^+ , CH^+ , CH_2^+ e CH_3^+ , que não haviam sido observados anteriormente em espectros de massa registrados para baixas energias de impacto. Dados de Seções de Choque (SC) de ionização relativa e das intensidades de fluorescência da R-carvona foram publicados por C. Ozga *et cols.* [27], utilizando como fonte de excitação radiação síncrotrônica na região de energias entre 284 eV e 289 eV. Mais recentemente, Jones *et cols.* [28] relataram uma investigação experimental e teórica sobre a dinâmica da ionização por impacto de elétrons de R-carvona, onde foram determinadas experimentalmente as seções de choque diferenciais triplas (TDCS) para a ionização da combinação não resolvida dos três de seus orbitais moleculares mais externos (41a-39a).

O presente trabalho faz parte de uma ampla investigação da interação de elétrons com biomoléculas, desenvolvida no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física/UFJF, usando a espectroscopia de massas de alta resolução. No caso da R-carvona, estes estudos se tornam importante para compreender como esta molécula se fragmenta em meio biológico. Quando a radiação ionizante interage com um meio biológico, como o corpo humano, elétrons de baixa energia, ou seja, na faixa de 1 até 100 eV, são produzidos em grande escala. Estes elétrons, por sua vez, podem também colidir com meio, gerando ainda mais elétrons secundários, que ao depositarem suas energias através de sucessivas colisões inelásticas com as moléculas do tecido biológico, podem causar efeitos indesejáveis, como a quebra da fita no DNA e do

RNA, mutações no tecido biológico, câncer, morte celular, dentre outros. Neste sentido, a presença de um composto que seja um bom absorvedor de elétrons secundários no meio biológico, consistiria em uma estratégia bastante interessante, para a sua proteção dos efeitos indesejáveis. Por sua vez, a dinâmica da produção elétrons secundários e possíveis consequências somente poderá ser bem compreendida e configurada, por meio de um estudo qualitativo e também quantitativo das interações fundamentais envolvidas. Como apontado anteriormente, a R-carvona é um grande candidato para um composto absorvedor de elétrons secundários, visto suas incríveis propriedades biológicas, dentre elas a antitumorigênica. Nesse sentido, estudos fundamentais sobre colisões de elétrons com R-carvona podem elucidar, em conjunto com simulações do percurso de partículas carregadas, o comportamento em nanoescala da via de elétrons secundários no corpo humano, onde esta molécula está presente, sob os efeitos da radiação. Os aspectos qualitativos desses estudos estão relacionados a quais canais de reações podem ser ativados, por exemplo, quais fragmentos iônicos podem ser produzidos. Do ponto de vista quantitativo, é necessário a determinação de parâmetros que informam o seu processo de fragmentação, associados a cada produto formado, refletindo a reatividade de R-carvona ao impacto de elétrons de baixa energia. Os valores experimentais com relação à sua fragmentação, quando comparados a resultados teóricos, podem validar a dinâmica de reação proposta nesses estudos e, posteriormente, ser empregados para determinar grandezas macroscópicas, como faixa de partículas e deposição de energia de elétrons no meio, na modelagem de simulações correspondentes. Para entender quantitativamente a interação da radiação incidente e impacto de elétrons na R-carvona e suas consequências, bancos de dados experimentais confiáveis são necessários.

Embora verifica-se na literatura um amplo espectro de aplicações da R-carvona em várias áreas do conhecimento, ainda há poucos dados fundamentais publicados sobre suas propriedades, quando submetidas ao impacto de elétrons, pósitrons e fótons. Observa-se, portanto, um número bastante reduzido de dados na literatura envolvendo a interação de elétrons com a R-carvona, sendo a proposta deste trabalho, contribuir adicionando novos dados fundamentais neste campo de pesquisa. Os dados gerados no trabalho poderão contribuir para melhor compreensão da fragmentação iônica da R-carvona, taxa produção de elétrons secundários que estão associados às Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs). A espectrometria de massas tem se mostrado uma

ferramenta bastante poderosa neste âmbito e, aliada aos cálculos e modelagens computacionais, pode gerar dados bastante úteis no entendimento, em nível molecular, da aplicação de compostos fitoterápicos.

Neste trabalho, investigamos a fragmentação por impacto de elétrons da R-carvona utilizando um Espectrômetro de Massas HIDEN EPIC 300. Foi obtido o Espectro de Massa (EM) da R-carvona para a energia de impacto de 70 eV, onde foi observado a formação de 103 fragmentos catiônicos diferentes. Produzimos dados das Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs) e de Seções de Choque de Ionização Totais (SCITs) para 78 fragmentos, bem como, Limiares de Ionização (*Appearance Energies* - AEs) e Expoentes de Wannier (p) para 38 dos principais cátions formados. A partir destes dados, foram propostos mecanismos de fragmentação iônica e mecanismos estruturais de fragmentações iônicas da R-carvona, correlacionando-os ineditamente com os valores de AEs e de perfis de SCIPs.

Esta tese é apresentada com a seguinte estrutura: no capítulo 1, a introdução, apresentamos as motivações do trabalho, uma revisão bibliográfica elucidando as pesquisas já desenvolvidas sobre a R-carvona. No capítulo 2 apresentamos um breve histórico da espectrometria de massa e os princípios de funcionamento da espectrometria de massas. O capítulo 3 se destina a discussão dos detalhes experimentais e métodos de análise aplicados no trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados do trabalho e discussões, isto é, o espectro de massa, a determinação das AEs e dos Expoentes de Wannier para os principais cátions formados na colisão de elétrons com a R-carvona, dados de SCIP e SCIT. Uma comparação de nossos dados experimentais de SCIT com dados teóricos, obtidos por nossos colaboradores da Austrália (Flinders University) e Espanha (CSIC), utilizando os formalismos Binary-Encounter-Bethe (BEB) e o modelo de átomos independentes com regra de aditividade corrigida por blindagem mais termos de interferência (independent atom model with screening corrected additivity rule plus interference terms, IAM-SCAR+I). Finalmente, o capítulo 5 se destina às conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

Capítulo 2

Espectrometria de Massa

Neste capítulo é apresentado as características e canais de reações presentes no processo de colisão de elétrons com alvos moleculares, seguido da técnica aplicada neste trabalho para o estudo da fragmentação iônica de moléculas por impacto de elétrons, a Espectrometria de Massas. A abordagem inclui um breve histórico da espectroscopia de massa, a sua importância, seu princípio de funcionamento, bem como sua aplicação no estudo de colisões de elétrons com alvos moleculares.

2.1 - Histórico do Desenvolvimento da Espectrometria de Massa e suas Aplicações

A Espectrometria de Massas (EM) é uma técnica analítica que permite identificar a composição elementar de amostras, suas razões isotópicas, potencial de ionização, energias de aparecimento (AE) em processos de fragmentação de moléculas, entre outras. Ela separa e mede a razão massa/carga (m/z) de íons produzidos por um método de fragmentação e ionização de amostras em fase gasosa. Esta técnica passou por várias inovações ao longo do tempo e continua sendo amplamente utilizada em várias frentes do conhecimento.

O desenvolvimento da Espectrometria de Massas tem seus primórdios em 1886, quando E. Goldstein descobre raios anódicos (raios positivos constituídos por cátions atômicos ou moleculares) em uma descarga de gás [29]. Logo após, em 1887 J.J. Thomson descobre o elétron e determina a sua razão massa/carga (m/z). Em consequência deste grande feito, ele recebe o Prêmio Nobel em 1906. Posteriormente, em 1898, W. Wien analisa raios anódicos pela deflexão magnética e então, estabelece que esses raios possuem carga positiva; recebendo por esta pesquisa o Prêmio Nobel em 1911 [30]. Em 1901, W. Kaufmann analisa os raios catódicos (que apresentam carga elétrica negativa e são constituídos por elétrons) usando campo elétrico paralelo e campo magnético [31]. Já

em 1909, R.A. Millikan e H. Fletcher determinam a unidade elementar de carga. Poucos anos adiante, em 1912, J.J. Thomson constrói o primeiro espectrômetro de massa, chamado parábola espectrográfica. Ele obtém o espectro de massa do O₂, N₂, CO, CO₂ e COCl₂, observa íons negativos e íons multiplamente carregados e descobre íons metaestáveis. Em 1913 ele descobre os isótopos 20 e 22 do neônio [32]. Em 1918, A. J. Dempster desenvolve uma fonte de ionização por elétron e o primeiro espectrômetro com setor magnético (180°), com focalização direta [33]. Empresas também começaram a se aventurar no desenvolvimento de equipamentos para este tipo de pesquisa, sendo que em 1942, a Consolidated Engineering Corporation constrói o primeiro instrumento comercial dedicado à análise de compostos orgânicos para a Atlantic Refinery Company. Outros tipos de analisadores de massa para os espectrômetros também foram surgindo, como em 1946, quando W. Stephens propõe o conceito do um espectrômetro linear por tempo de voo [34]. Dois anos após a proposta deste conceito, em 1948, A.E. Cameron e D.F. Eggers publicam o projeto do espectrômetro linear por tempo de voo e um espectro de massa [35]. No ano seguinte, em 1949, H. Sommer, H.A. Thomas e J.A. Hipple descrevem a primeira aplicação da espectroscopia de massa de ressonância ciclôtrônica de íons [36]. Tratando-se do analisador quadrupolo, em 1953, W. Paul e H.S. Steinwedel descrevem o analisador quadrupolo e armadilha de íons em uma patente [37]. W. Paul, H.P. Reinhard e U. Von Zahn, da Universidade de Bonn, descrevem o espectrômetro por quadrupolo na *Zeitschrift für Physik* em 1958 [38]. Paul e Dehmelt receberam o Prêmio Nobel em 1989. Mais tarde, em 1955, W.L. Wiley e I.H. McLaren da *Bendix Corporation* fazem avanços no projeto do espectrômetro por tempo de voo [39]. Pouco tempo depois, em 1956, é implantado o primeiro espectrômetro acoplado com cromatografia a gás, por F.W. McLafferty [40] e em 1959, por R.S. Gohlke [41]. A empresa Kratos lança o primeiro espectrômetro de massa comercial com dupla focalização em 1957 e, em 1958, a empresa Bendix lança o primeiro espectrômetro de massa comercial por tempo de voo. Alguns anos depois, em 1968, a empresa Finnigan lança o primeiro espectrômetro de massa comercial com analisador de massa quadrupolo. Em 1969, H.D. Beckey apresenta o espectrômetro de massa por dessorção de campo para moléculas orgânicas [42] e pouco depois, com o intuito de corrigir a distribuição da energia cinética dos íons nos espectrômetros por tempo de voo, V.I. Karatev, B.A. Mamyrim e D.V. Smikk introduzem o *refletron* em 1972 [43]. Em 1974, P.J. Arpino, M.A. Baldwin e F.W. McLafferty lançam o primeiro espectrômetro acoplado com um cromatógrafo líquido de alta performance

[44]. E em 1974, M.D. Comisarov e A.G. Marshall desenvolvem o espectrômetro de massa por transformada de Fourier ICR (FTICR) [45]. Em 1975, é lançado o primeiro espectrômetro de massa comercial com cromatografia com coluna de capilaridade, e pouco depois, em 1976, R.D. Macfarlane e D.F. Torgesson lançam a fonte de desorção de plasma [46]. R.A. Yost e C.G. Enke, em 1978, construíram o primeiro espectrômetro de massa de quadrupolo triplo, um dos tipos mais populares de instrumentos Tandem [47]. Em 1980, R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, A.L. Gray e E. Taylor introduziram o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado [48] e pouco tempo depois, as empresas Finningan e Sciex lançam o primeiro espectrômetro de massa de quadrupolo triplo comercial, em 1982. E em 1983: G.C. Stafford, P.E. Kelly, J.E. Syka, W.E. Reynolds e J.F.J. Todd descrevem o desenvolvimento do detector de cromatografia a gás, baseado em armadilha de íon e comercializado pela empresa Finningan, com o nome Ion Trap [49]. Já em 1987, M. Guilhaus [50] e A.F. Dodonov introduzem o espectrômetro de massa por tempo de voo com aceleração ortogonal. O conceito desta técnica foi proposto inicialmente em 1964 por G.J. O'Halloran da Bendix Corporation [51]. Poucos anos mais tarde, em 1991, B. Spengler, D. Kirsch e R. Kaufmann obtém informações estruturais com *reflectron* em espectrômetros de massa com tempo de voo (MALDI pós decaimento da fonte) [52]. Em 1999, A.A. Marakov descreve um novo tipo de analisador de massa: o orbitrap. Este Orbitrap é uma armadilha de íon de alta performance usando campos eletrostáticos quadro-logarítmicos [53].

O desenvolvimento de técnicas de ionização de moléculas grandes e amostras biológicas levou a utilização da técnica da espectrometria de massas a um novo patamar de pesquisas. A substituição das válvulas por transístores em equipamentos eletrônicos e outros avanços tecnológicos, contribuíram para o surgimento de espectrômetros de massas de alta resolução, relativamente baratos e de fácil manutenção, popularizando esta técnica. Inicialmente, a técnica de espectrometria de massas, que era mais utilizada por físicos e químicos, alcançou outras áreas rapidamente. Atualmente, pode-se citar também como exemplo de seu uso: em clínicas de saúde ao redor do mundo, que aplicam esta técnica desde nas análises quantitativas de drogas ilícitas ou anabolizantes, até em patologias incluindo de cânceres [54, 55]; em indústrias farmacêuticas para o desenvolvimento de remédios, análises estruturais, na farmacologia e metabolismo de novos fármacos [56, 57]; em pesquisas e indústrias de biotecnologia, para examinar e

sequenciar polissacarídeos, oligonucleotídeos e proteínas [5, 6]; em análises da água e do ar, no monitoramento de suas qualidades, assim como sua aplicação por geólogos [58, 59] na análise da qualidade do petróleo; no desenvolvimento de biocombustíveis [60], entre outros.

Com estes importantes avanços na ciência resultantes da aplicação da espectrometria de massas, não é de se surpreender que esta técnica se colocou em uma posição de destaque, evidenciado pelo fato de que pelo menos 5 cientistas receberam o Prêmio Nobel por trabalhos diretamente ligados a ela: J.J Thomson em 1906 pelas investigações teóricas e experimentais sobre a condução de eletricidade por gases; F. W. Aston em 1922, pela descoberta de isótopos em um grande número de elementos não radioativos; W. Paul em 1989, pelo desenvolvimento da técnica de armadilha de íons; J. B. Fenn e K. Tanaka em 2002, pelo desenvolvimento de métodos suaves de ionização e dessorção em análises espectrométricas de massa de macromoléculas biológicas.

2.2 - Colisões de Elétrons com Alvos Moleculares

Para entendermos como utilizamos a espectrometria de massas para o estudo da fragmentação de uma molécula, inicialmente é preciso entender de forma qualitativa o que acontece nas colisões entre elétrons e alvos moleculares. No estudo experimental das colisões de elétrons com alvos moleculares são aplicadas condições adequadas de alto vácuo, de forma a focalizar apenas a interação de um elétron com apenas um alvo molecular. Utiliza-se condições de alto vácuo para produzir um ambiente de fluxo molecular, onde o livre caminho médio das moléculas estudadas é suficientemente grande para desprezarmos a interação entre elas. Devido à massa do alvo molecular ser muito maior do que a do elétron incidente de baixas energias, após a colisão consideramos, em primeira aproximação, que sua trajetória permanece inalterada.

Um elétron ao colidir com o alvo molecular pode sofrer um desvio na sua trajetória original, podendo ocorrer troca de momento com o alvo e também a transferência de energia. O resultado da colisão depende da interação do elétron incidente com o potencial efetivo $V(r)$ da molécula conforme indicado na Figura 2.1.

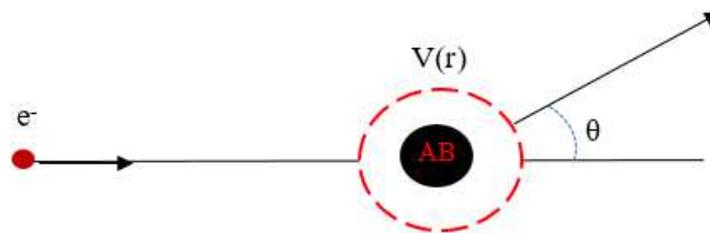


Figura 2.1. Diagrama representativo da colisão entre um elétron e com uma molécula AB qualquer.

A colisão pode resultar em espalhamentos do tipo elástico ou inelástico do elétron incidente. No espalhamento elástico, há transferência de energia cinética entre o elétron incidente e o alvo, e também pode haver troca de momento:



onde $e^{-}(E_0)$ corresponde ao elétron incidente com energia inicial E_0 e AB caracteriza uma molécula qualquer. Neste tipo de colisão, a energia do elétron permanece a mesma, ou seja, não há perda de energia para o alvo, $\Delta E=0$.

Para as colisões inelásticas, temos um maior número de possibilidades, também chamados de canais de reações. Nelas, além da possibilidade de troca de momento, o elétron perde parte de sua energia para o alvo (ΔE), evidenciando assim a principal característica deste tipo de colisão: a troca de energia entre o elétron e o alvo atômico ou molecular. Os principais canais de reações possíveis são:

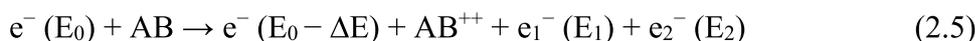
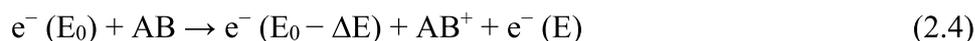
- **Excitação:** Neste processo, uma parte da energia do elétron incidente é absorvida pela molécula e convertida em energia interna do alvo, ou seja, excitações eletrônicas, rotacionais e vibracionais;





onde a Equação 2.3 indica uma dupla excitação.

- **Ionização:** Neste processo, a energia do elétron incidente é suficiente para remover um elétron ou mais da camada de valência ou interna da molécula.

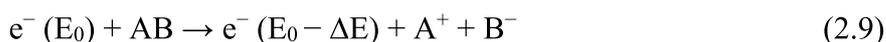


onde a Equação 2.4 indica uma ionização simples e a Equação 2.5, uma ionização dupla.

- **Ressonância:** Neste processo, o elétron incidente tem a energia próxima da energia de excitação eletrônica dos elétrons que estão ligados à molécula e, ao penetrar em uma das camadas, ele fica temporariamente aprisionado à molécula.



- **Fragmentação:** Neste tipo de evento, a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, podendo resultar nos seguintes processos:





As reações das Equações 2.7 e 2.8, representam a fragmentação com a remoção de um elétron de um de seus fragmentos; este processo é chamado de ionização dissociativa. As Equações 2.9 e 2.10, representam o processo em que a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, com a ionização um de seus fragmentos e a produção de uma ressonância no outro fragmento; este processo é chamado de uma dissociação dipolar. A Equação 2.11 representa a quebra da molécula em dois fragmentos neutros; este processo é chamado de dissociação neutra. E por fim, as Equações 2.12 e 2.13, representam quando a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, porém com um dos fragmentos em estado de ressonância; a este último caso também temos uma captura eletrônica dissociativa [61].

Neste trabalho estudamos o processo de fragmentação da molécula R-carvona, onde analisamos somente os fragmentos positivos dos canais de reações obtidos nas colisões elétron-molécula. Assim, no que se segue, apresentamos os princípios da espectrometria de massas, técnica utilizada neste trabalho para realizar tais fragmentações.

2.3 - Princípios da Espectrometria de Massas

Um espectrômetro de massas é composto essencialmente por: um sistema de entrada das amostras, uma fonte de ionização, um analisador de massas, um detector, um sistema eletrônico de processamento de sinais e um computador, conforme indica a Figura 2.2. Atualmente existem vários tipos de espectrômetros de massas, aplicando diferentes tecnologias, sendo que cada de seus componentes variam de acordo com o tipo de técnica utilizada.

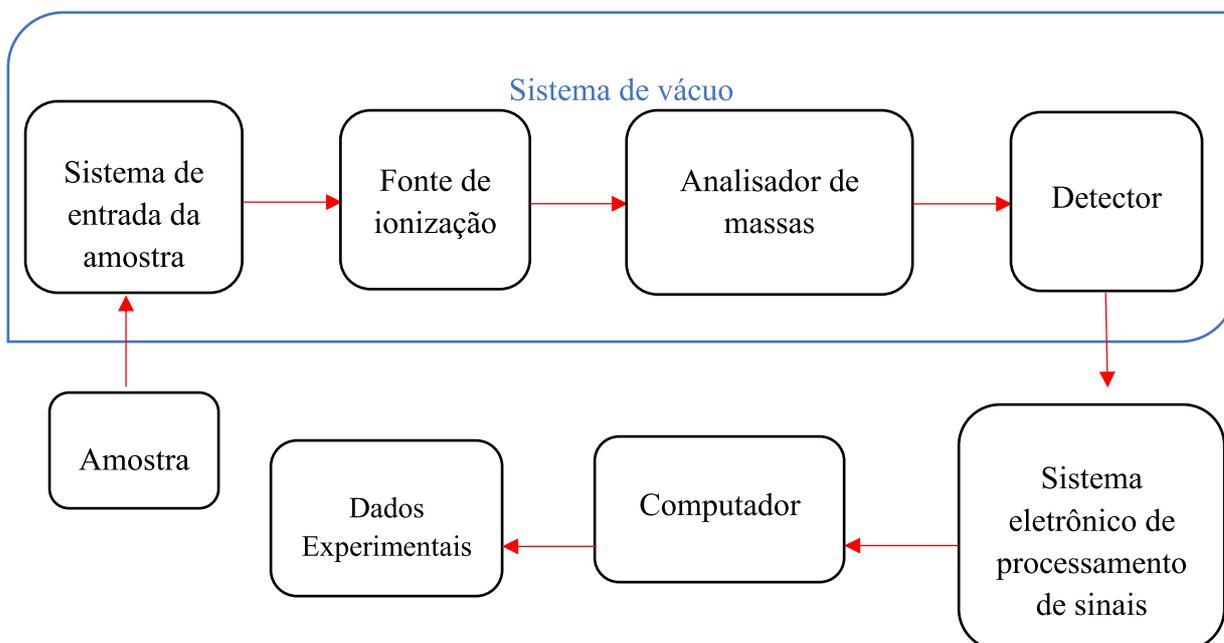


Figura 2.2. Esquema representativo dos principais componentes de um espectrômetro de massas.

Como mencionado anteriormente, o ambiente de operação do espectrômetro é submetido a condições de alto vácuo e baixas pressões do gás estudado, para que ocorram apenas interação de um elétron com a penas uma molécula. No sistema de entrada, a amostra é introduzida no espectrômetro de forma controlada, para ser ionizada na fonte de íons. A amostra a ser analisada deve estar em fase gasosa, sendo assim, para amostras em fase sólida ou líquida deve-se utilizar um sistema que permita a transformação da amostra para a fase gasosa.

A fonte de íons é a parte responsável pelo processo de ionização e fragmentação das moléculas. Diversas fontes de ionização podem ser utilizadas, sendo que neste trabalho utilizamos a ionização por impacto de elétrons. A fragmentação é realizada pela adição ou remoção elétrons da molécula em estudo e funciona de forma diferente, dependendo se está sendo produzido e observado um íon positivo ou negativo. A produção de íons negativos acontece quando a colisão de um elétron com uma molécula, faz com que ele fique no interior da barreira de potencial elétrico da molécula, aprisionado temporariamente, como mencionado na sessão 2.1. Já, a produção de íons positivos ocorre

quando a colisão do elétron com a molécula fornece energia suficiente para arrancar um elétron ligado fazendo-o escapar do estado ligado ao potencial do núcleo.

O analisador de massas funciona como um filtro de massas usando campos elétricos e/ou magnéticos na separação de íons gerados na fonte de ionização, de acordo com suas razões massa/carga (m/z). Assim como existe uma diversidade nos métodos de ionização/fragmentação da amostra, existem vários analisadores de massas usando diferentes arranjos experimentais e princípios físicos. Neste trabalho foi utilizado um analisador quadrupolo que será discutido posteriormente.

O último elemento do esquema representativo do Espectrômetro de massas que está submetido ao alto vácuo é o detector. Ele tem como finalidade detectar e quantificar os íons selecionados pelo analisador de massas e transformar em sinais, que são processados por um sistema eletrônico e sequencialmente registrados em um software em um computador, gerando assim, os dados experimentais. O detector utilizado neste trabalho foi um multiplicador de elétrons de um único canal, que também será discutido posteriormente.

2.4 - Fonte de Ionização por Impacto de Elétrons

Na ionização por impacto de elétrons, os elétrons são liberados por um filamento aquecido e atraídos para a região contendo a amostra na forma gasosa. Os elétrons assim produzidos, colidem com as moléculas no estado gasoso formando íons. Para a obtenção de espectros de massas, usualmente os elétrons são preparados para que tenham uma energia de aproximadamente 70 eV. Este valor de energia é suficiente não somente para remover um elétron da camada de valência da molécula, mas também para ocasionar uma extensiva quebra de ligações químicas, originando uma série de fragmentos moleculares. Uma molécula orgânica, por exemplo, tem cerca de 15 eV de energia de ionização. Logo, o impacto do elétron causa uma remoção de um elétron produzindo um elétron desemparelhado, ou seja, um cátion. Esta ionização produz íons com estado energético baixos entre 5 a 10 eV aproximadamente, que é um valor maior do que a energia de ligação típica em moléculas orgânicas, levando a fragmentação da molécula [62, 63].

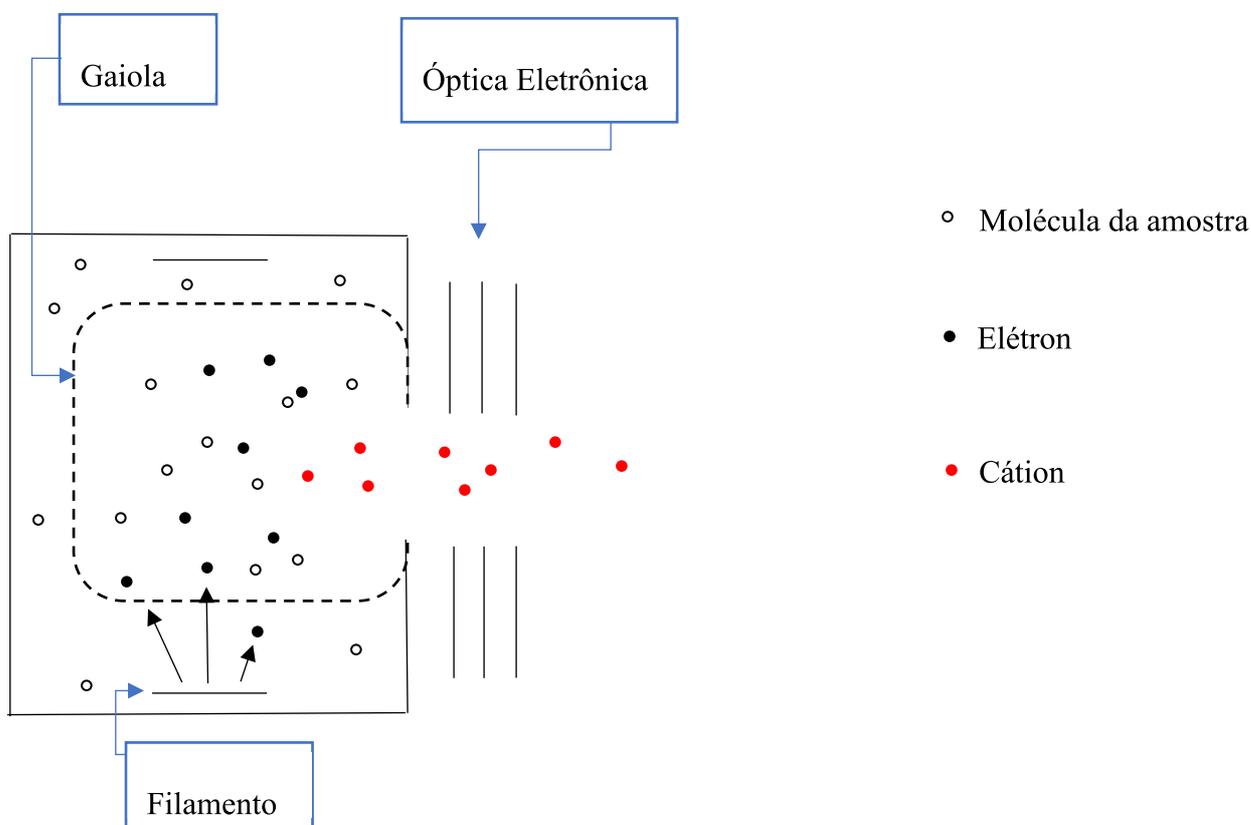


Figura 2.3. Diagrama esquemático da fonte de ionização por impacto de elétrons. Os elétrons produzidos pelo filamento colidem com a molécula da amostra produzindo cátions. Estes cátions são extraídos da gaiola de ionização através das placas da óptica eletrônica.

2.5 - Analisador de Massas Quadrupolar

Na Espectrometria de Massas podem ser aplicados diversos tipos de analisadores de massas que utilizam princípios físicos diferentes, como por exemplo: a dispersão das partículas carregadas por um campo elétrico radial ou campos magnéticos; o tempo de voo do íon; e o movimento em campos elétricos variando com radiofrequência. Concentraremos nossa discussão no analisador aplicado neste trabalho, que usa o movimento dos íons em campos elétricos com radiofrequência, o analisador quadrupolo.

Um analisador de massas quadrupolar é composto por quatro barras cilíndricas sólidas paralelas, dispostas na direção do feixe de íons, como mostra a Figura 2.4. Essas barras são submetidas à potenciais contínuos e um potencial alternante na faixa de radiofrequência, sendo em dois deles o potencial $(U+V\cos \omega t)$ e nos outros dois $-(U+V\cos \omega t)$, mantidos com uma defasagem de 180° , formando assim quatro polos elétricos, ou seja, um quadrupolo, de acordo com a Figura 2.4. Os íons que penetram na região das barras são acelerados e adquirem uma trajetória oscilante e são selecionados de acordo com a escolha desses campos. Ao selecionar a razão m/z que desejamos analisar, os íons com uma m/z pequena ou grande demais comparadas com a razão m/z escolhida, adquirem uma oscilação instável onde a amplitude de suas oscilações aumenta continuamente até que se chocam com as barras. Em contrapartida, íons com a razão m/z escolhida passam por uma oscilação estável de amplitude constante, atravessando toda a região do quadrupolo até chegar ao detector. Os valores de razão m/z possíveis de serem selecionados em um quadrupolo podem variar continuamente, cobrindo ampla região de massa. Assim, o espectro de massas é obtido pela varredura nas massas, aumentando simultaneamente as voltagens, fazendo com que fragmentos com vários valores de razão massa/carga sejam selecionados sucessivamente no decorrer da varredura, os quais são detectados.

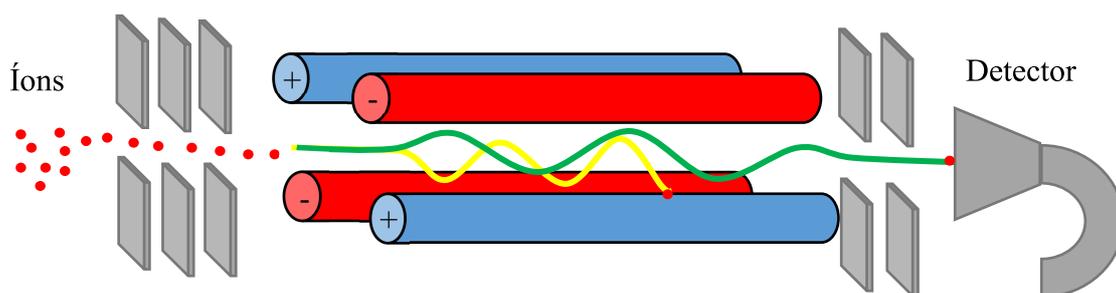


Figura 2.4: Diagrama representativo de um analisador de massas quadrupolar.

2.6 – Detector

Os íons de um certo valor de m/z selecionados, que atravessam o analisador e passam por sua fenda de saída, são detectados por um contador que produz um pulso proporcional ao número de íons detectados. Assim, durante a varredura dos valores m/z , cada pico no espectro de massas representa um sinal elétrico muito pequeno, adquirido durante um período de tempo definido, que o detector amplifica. No tipo de detector utilizado neste trabalho, o multiplicador de elétrons de um canal (SEM - *single electron multiplier*), para cada íon que atinge o detector são gerados da ordem de 10^6 elétrons. Normalmente, o SEM consiste em um tubo de vidro dopado com chumbo e com revestimento de óxido de chumbo. Nele, quando um íon colide com sua superfície de entrada, elétrons são ejetados. A diferença de potencial de aproximadamente 3kV entre sua entrada e seu final, acelera estes elétrons gerados para seu interior, que colidem com sua superfície interna e geram mais elétrons, produzindo em cascata o sinal amplificado, como mostra a Figura 2.5. Quando essa corrente de elétrons chega ao final do multiplicador de elétrons, ela é tratada eletronicamente por amplificadores gerando um pulso elétrico, que é registrado pelo sistema de dados. O sinal é enviado para um registrador, que produz os dados em forma de tabela ou gráficos do espectro de massas.

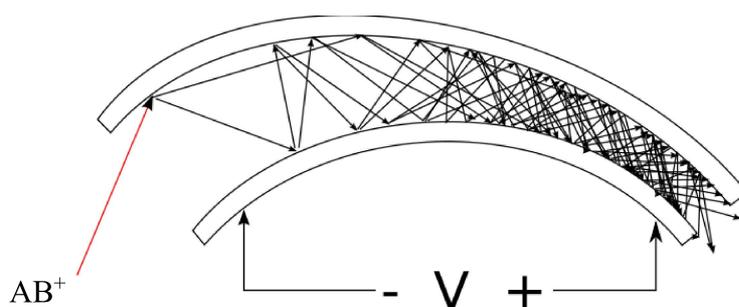


Figura 2.5. Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons secundários, quando um íon AB^+ atinge a entrada do detector. Fonte: [www.wikiwand.pt/Espectrometria de massa](http://www.wikiwand.pt/Espectrometria_de_massa).

2.7 - O Espectro de Massa

O registro das intensidades de formação ou probabilidade de geração dos fragmentos, isto é, sua abundância relativa, é chamado de espectro de massa que é representado por um gráfico de intensidade versus razão m/z . A intensidade não é absoluta, pois depende do número de elétrons incidentes, do número de partícula do gás estudado, volume de colisão, bem como da eficiência do sistema de análise e detecção. Desta forma, o espectro de massa é normalizado pelas intensidades do pico mais intenso para uma comparação entre os resultados obtidos em diferentes experimentos realizados para analisar a mesma molécula. Esta normalização com o pico mais intenso independe do método adotado para medir o número de íons produzidos, correspondente a cada razão m/z produzidos na colisão com elétrons. O objetivo é obter o espectro de massas correspondente ao processo de interesse e identificar os fragmentos formados assim como sua abundância relativa. Para que tal análise seja precisa, deve-se também levar em consideração a abundância isotópica dos elementos, caso possuam, pois poderão contribuir com diferentes valores de razão m/z no espectro de massa do elemento investigado. Para exemplificar essa relação isotópica, vamos analisar a abundância isotópica do argônio. 99,6% encontrado na natureza tem massa atômica 40 u.m.a., 0,337% tem 36 u.m.a. e 0,063% tem 38 u.m.a. Assim, quando o argônio no estado gasoso for atingido por um feixe eletrônico, observa-se a formação do alvo com razão massa/carga diferindo tanto pela ionização quanto pela distribuição isotópica. Dada a abundância isotópica, claramente observa-se que os isótopos de massa atômica 36 u.m.a. e 38 u.m.a. devem ter uma intensidade muito inferior ao de 40 u.m.a., conforme é indicado no espectro de massa da Figura 2.5. Para um determinado valor de energia dos elétrons incidentes, o espectro de massa fornece as intensidades relativas ao fragmento mais abundante em função da razão m/z . Os picos deste espectro são identificados por letras e associados aos fragmentos ionizados. Assim, temos que o fragmento **A** representa o $^{40}\text{Ar}^{++}$, **B** o $^{36}\text{Ar}^+$, **C** o $^{36}\text{Ar}^+$ e **D** o $^{40}\text{Ar}^+$. Conforme esperado, os fragmentos gerados pelos isótopos do argônio têm uma intensidade muito menor se comparados aos produzidos pelo mais abundante na natureza, o ^{40}Ar .

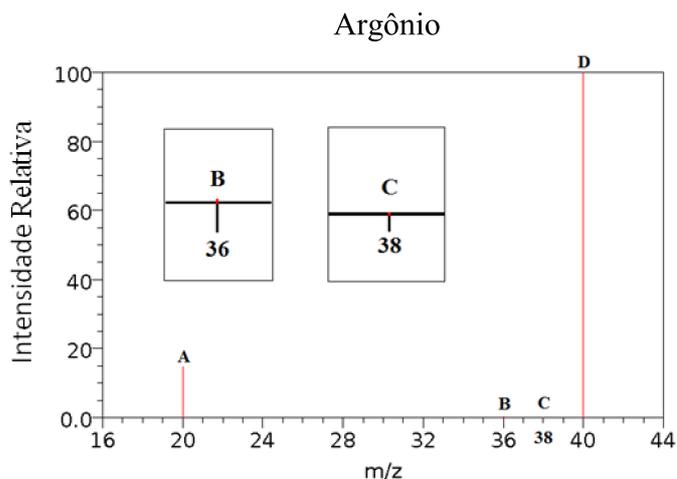


Figura 2.6. Espectro de massa do argônio. Fonte: NIST(<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

2.8 – Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs) e Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs)

2.8.1 Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs)

A seção de choque está usualmente relacionada à probabilidade de ocorrência de determinado evento, e neste caso, a Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) está relacionada à probabilidade de formação de um determinado fragmento catiônico após a colisão do elétron com o alvo em estudo.

Como mencionado anteriormente, a aquisição do espectro de massa consiste em fixarmos uma energia de impacto de elétrons e realizarmos a varredura na faixa de massas desejadas, obtendo as intensidades das abundâncias dos fragmentos. Na aquisição das Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs), o processo de aquisição é o oposto. Nele, fixamos a massa a ser selecionado pelo analisador quadrupolo, do fragmento que se deseja investigar e realizamos a varredura na faixa de energia de impacto dos elétrons. As SCIPs por impacto de elétrons foram medidas para cada fragmento que apresentaram os melhores sinais iônicos no Espectro de Massa (EM). Foram considerados como

melhores sinais iônicos, aqueles cujo sinal representou uma boa intensidade e com baixo percentual de sinal de fundo (*background*) no EM. Neste experimento, apenas fragmentos catiônicos foram coletados para a análise em estudo, desta forma, podemos considerar este como uma parte complementar de um estudo aprofundado da R-carvona, sendo que investigações futuras sobre ânions e outras interações que diz respeito à fragmentação, poderão completar o presente trabalho.

O processo de aquisição de dados e o arranjo experimental, serão descritos mais detalhadamente nas próximas seções. Na aquisição das SCIP a massa do fragmento selecionado pelo analisador de massas é fixada, variando-se continuamente a energia do elétron incidente de 8 – 100 eV. Considerando que o fluxo de elétrons incidentes é mantido constante em toda a região de energia de impacto de elétrons aplicada e também, que a pressão do gás molecular é mantida constante e em regime de fluxo molecular durante a aquisição dos dados, assumese que o volume da região de colisão se mantenha contante. Além disso, considerando-se que as eficiências do analisador e do detector se mantenham constante no processo de varredura da energia, a contagem dos fragmentos formados de acordo com a energia de impacto reflete as probabilidades de formação do cátion selecionado e que está associada à **SCIP relativa** (SCIP com normalização relativa ao espectro de massa em 70 eV).

Na Figura 2.7 tem-se uma típica curva das SCIPs, neste caso registrada para a formação do cátion com 41 u.m.a.

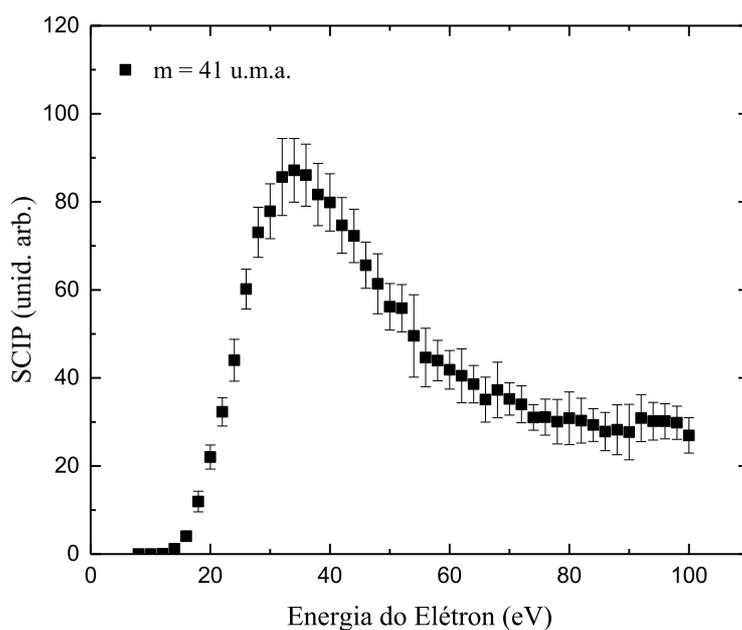


Figura 2.7. Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) relativas para o cátion formado pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona com massa igual a 41 u.m.a. Os erros são a raiz quadrada da soma do quadrado da incerteza nas medidas experimentais das SCIPs.

2.8.2 Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs)

Os valores das Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs) relativas na região de energia de impacto dos elétrons do threshold até 100 eV foram obtidos através do somatório de todas as SCIPs relativas. Os valores das SCITs são importantes, pois refletem a probabilidade de fragmentação iônica total da molécula, considerando todos os possíveis mecanismos que levam a ionização da molécula ou formação de cátions, que possam ocorrer na região de energia dos elétrons incidentes de 8 – 100 eV. Note que, os resultados das SCITs obtidas neste trabalho não incluem todos possíveis processos que levem à formação de cátions envolvidos na colisão, uma vez que foram obtidos pela soma das SCIPs dos 78 cations mais intensos registrados no EM:

$$\sigma^{tot}(E) = \sum_{i=1}^{78} \sigma^i(E), \quad (2.14)$$

onde, $\sigma^{tot}(E)$ representa a Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) em função da energia do elétron incidente, $\sigma^i(E)$ representa a Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) individual para cada um do total de 78 fragmentos obtidos. Assim, considerando que o valor da soma das abundâncias registradas no EM dos 78 cations corresponde a ~97,3% da soma das abundâncias de todos 103 picos registrado no espectro, nossos valores das SCIT para a energia de 70 eV são 2,7% menores seu valor real.

2.9 – Appearance Energy (AE), Energia de Ionização (EI) e Expoente de Wannier (p)

A energia de aparecimento, ou do inglês, *Appearance Energy* (AE), consiste no limiar de energia necessário para produzir um determinado fragmento iônico no processo de colisão. Note que ela não é a Energia de Ionização (EI), que consiste no limiar de energia necessário para arrancar apenas um elétron da molécula. Embora a determinação experimental dos valores da AEs de fragmentos iônicos tenha sido reportada na literatura para uma variedade de moléculas, existe ainda muitas moléculas sem nenhum ou com dados apenas fragmentários, o que certamente é o caso da molécula da R-carvona. Uma determinação precisa e interpretação experimental das IEs e AEs representa um grande desafio, dadas as baixas intensidades ocasionais do sinal iônico envolvido [64, 65]. Um modelo teórico amplamente aceito na comunidade científica, que busca prever esses valores é a Lei de Wannier [66] que tem natureza semiclássica. Esta formulação, que foi originalmente proposta para o impacto dos elétrons no hidrogênio atômico, vem sendo utilizada por muitos pesquisadores, para analisar muitas espécies. Fiegele *e cols.* (2000) [67] estendeu este modelo para colisões de sistemas de multi-corpos mais complexos, como colisões de elétrons com moléculas. Em seu modelo, denominado Lei de Wannier *estendida*, a lei é aplicada a uma pequena região de energia, próxima ao valor esperado do AE (ou EI), nas curvas experimentais de fragmentação iônica (ou ionização) de um determinado íon produzido. Nesta região de energia, uma função do tipo Wannier $f(E)$, apresentada na equação 2.15 [67,68], é ajustada aos dados experimentais de ionização na

faixa do limiar de produção dos cátions, produzindo os valores da AE e de um expoente, denominado Expoente de Wannier p

$$f(E) = \begin{cases} 0 & ; E < AE \\ c(E - AE)^p & ; E \geq AE \end{cases} \quad (2.15)$$

onde E é a energia de impacto do elétron e c um fator de escala.

Neste modelo estendido, é necessário levar em consideração a resolução de energia finita dos elétrons incidentes no alvo [4]. Considerando que a distribuição de energia desses elétrons é uma função gaussiana $g(E)$, ela pode ser descrita pela equação (2):

$$g(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.16)$$

onde σ é o desvio padrão [68, 69] associado a dispersão dos elétrons incidentes, $\Delta E = 2,35 \sigma$ [70]. Assim, a distribuição de energia dos elétrons incidentes (equação (2.16)) convoluta com a função de Wannier (equação (2.15)) fornece a equação (2.17) usada para determinar os valores do EI e das AEs das curvas de fragmentação experimentais:

$$(g * f)(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E - \tau) \cdot f(\tau) d\tau$$

$$(g * f)(E) = \int_{-\infty}^{AE} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot 0 d\tau + \int_{AE}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot c(\tau - AE)^p d\tau$$

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot \frac{c}{\sqrt{2\pi}\sigma} (\tau - AE)^p d\tau ,$$

Assim, tomando-se $\frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma}} = A$ e $\tau = E_0$, a intensidade relativa, ou a seção de choque próxima ao limiar de formação de cátions é descrita pela equação (2.17):

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} e^{-\left(\frac{E-E_0}{2\sigma}\right)^2} \cdot [A(E_0 - AE)^p] dE_0, \quad (2.17)$$

onde A torna-se o fator de escala, p o expoente de Wannier.

A Figura 2.8 apresenta graficamente o processo de convolução utilizado para descrever os resultados experimentais. Caso a curva gerada pela equação (2.17) não se ajuste aos dados experimentais das intensidades de fragmentação iônica, a massa deste fragmento iônico estudado pode corresponder a mais de um valor de AEs e de ps . Neste caso é necessário adicionamos uma segunda integral de convolução à equação (2.17) prevendo-se 2 valores de AEs e de ps .

$$(g * f)(E) = \int_{AE_1}^{+\infty} \frac{c_1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} (\tau - AE_1)^{p_1} d\tau + \int_{AE_2}^{+\infty} \frac{c_2}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} (\tau - AE_2)^{p_2} d\tau, \quad (2.18)$$

onde AE_1 , p_1 , AE_2 , e p_2 correspondem respectivamente, para o mesmo cátion, cada AE e expoentes de Wannier.

A formação de um cátion com dois AEs pode aparecer nos seguintes casos:

- O mesmo cátion pode ser formado por dois mecanismos distintos de fragmentação. Neste caso observa-se um valor maior do expoente de Wannier, indicando a contribuição de mais de uma via de fragmentação em sua formação.
- O cátion pode possuir dois isômeros diferentes, sendo formados por mecanismos distintos de fragmentação.

- A formação de dois cátions distintos com a mesma massa, indicando a formação de dois íons diferentes.

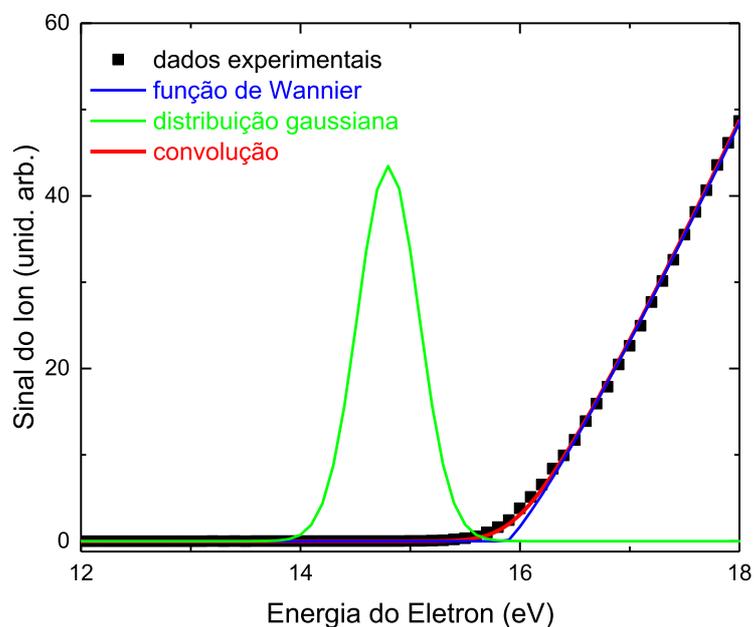


Figura 2.8. Ilustração gráfica da utilização da função de Wannier para ajustes aos dados experimentais para determinação de AE e Expoentes de Wannier.

A convolução das equações (2.15) e (2.16) e processo de ajuste aos dados experimentais pelas equações (2.17) e (2.18) foram realizados neste trabalho por ajuste não linear, usando o algoritmo de Marquardt-Levenberg no programa OriginPro 2016. Ao ajustar as fórmulas (2.17) e (2.18) aos dados experimentais, ou seja, às curvas de fragmentação iônica (ou ionização) para energias de impacto próximas ao limiar, foram obtidos os valores dos AEs (ou EI) e dos expoentes ps de Wannier.

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

Neste capítulo é apresentado o arranjo experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho, envolvendo o sistema de vácuo, a câmara de vácuo e sua blindagem dos campos elétricos e magnéticos espúrios, o sistema de admissão e procedimento de purificação da amostra e finalmente, a descrição do espectrômetro de massas e a metodologia aplicada para obtenção dos dados.

3.1 - Introdução

O aparelho utilizado para o desenvolvimento deste trabalho é composto de um sistema de vácuo, um sistema de entrada de amostras e um espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN adquirido comercialmente, conforme mostra a Figura 3.1. Todo o arranjo tem por finalidade a formação e detecção de fragmentos iônicos positivos, ou seja, dos cátions formados devido a interação de elétrons com as amostras gasosas estudadas.

Para a realização deste tipo de experimento observou-se que condições básicas de estabilidade da rede elétrica e temperatura ambiente do laboratório são fundamentais para obtenção de dados confiáveis, de alta resolução. Para isso, o Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, conta com um no-break de 20KVA, com autonomia de 30 minutos que garante que o experimento seja realizado sem interrupções por longos períodos. Além disso, o LEAM conta também com 2 aparelhos de ar-condicionado para garantir que a temperatura sempre fique estável, em torno de 22°C, para um bom funcionamento dos equipamentos. A refrigeração da bomba turbomolecular é feita com água destilada, proveniente de um circuito fechado de água resfriada por um Chiller.

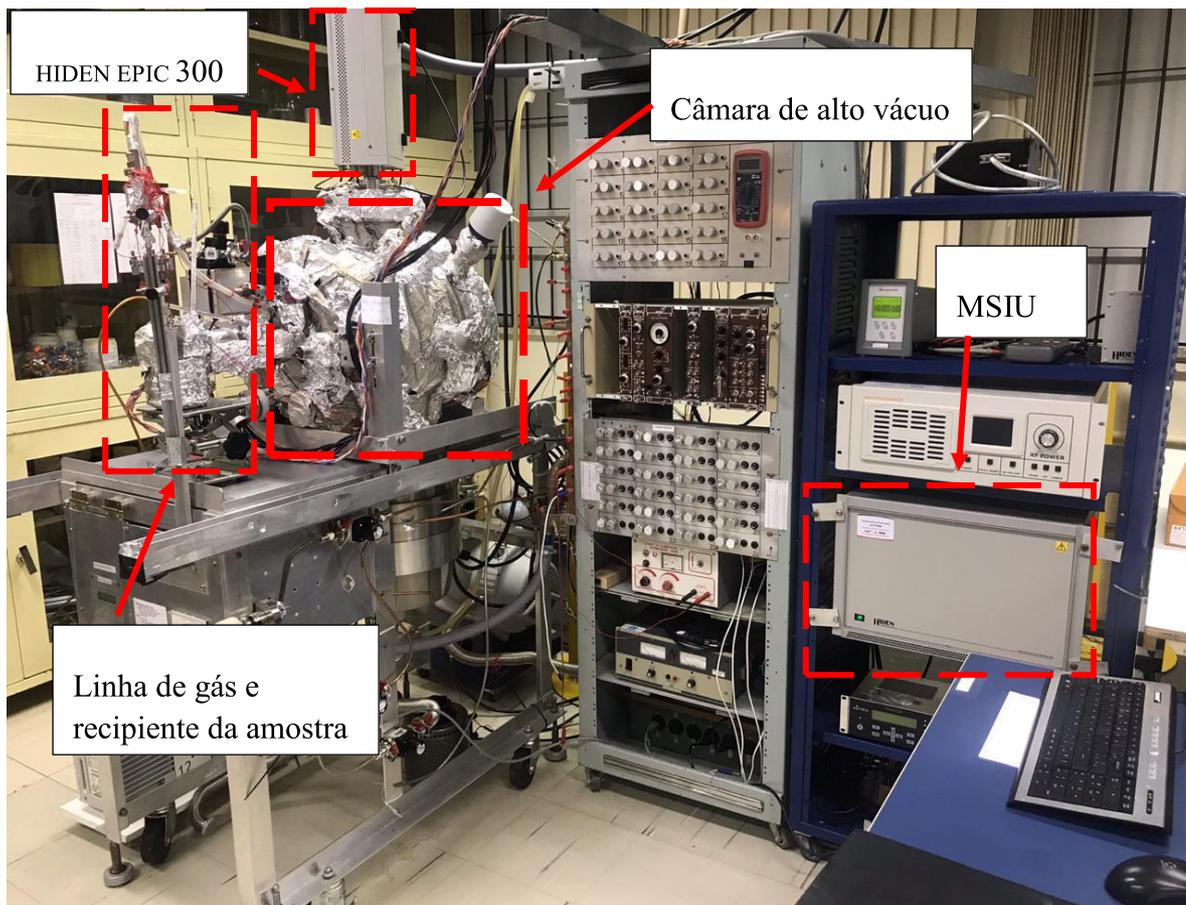


Figura 3.1. Vista geral do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM, onde está instalado o espectrômetro de massas. Nesta fotografia pode-se observar a cabeça de radiofrequência do HIDEN EPIC300 localizada o topo da câmara de alto vácuo, as linhas de gás para introdução das amostras no aparelho e o MSIU.

3.2 – Câmara e Sistema de Vácuo

A câmara de alto vácuo é cilíndrica, fabricada em aço inoxidável, com 38 cm diâmetro e 46,5 cm de comprimento. O vácuo é gerado por uma bomba turbo molecular da marca VARIAN com velocidade de bombeamento de 2000 l/s, juntamente com uma bomba tipo Schroll XDS35i EDWARDS. O monitoramento da pressão no interior da câmara é feito por dois medidores: um sensor do tipo termopar/VARIAN 0531, que faz medições na faixa de 760 torr (1 atm) até 1×10^{-3} torr, e um Penning/VARIAN 303805, que opera na faixa de 1×10^{-2} torr a 1×10^{-9} torr. A pressão residual típica de trabalho,

sem amostra no interior da câmara, é de 2×10^{-7} torr. Os diagramas das Figuras 3.2. a) e b) ilustram os principais componentes da câmara.

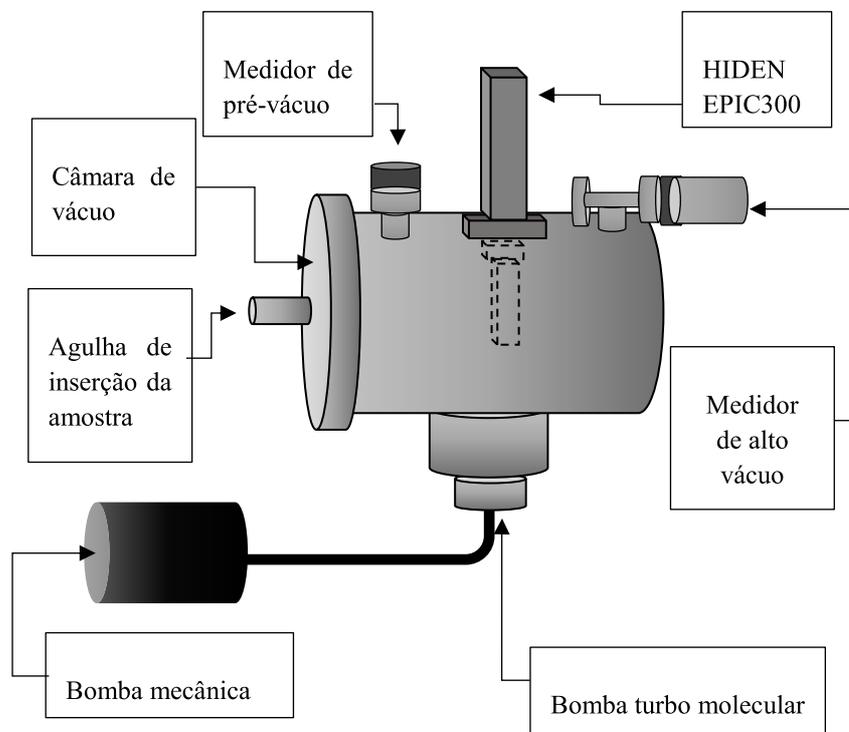


Figura 3.2.a) Diagrama dos principais componentes da câmara de vácuo.

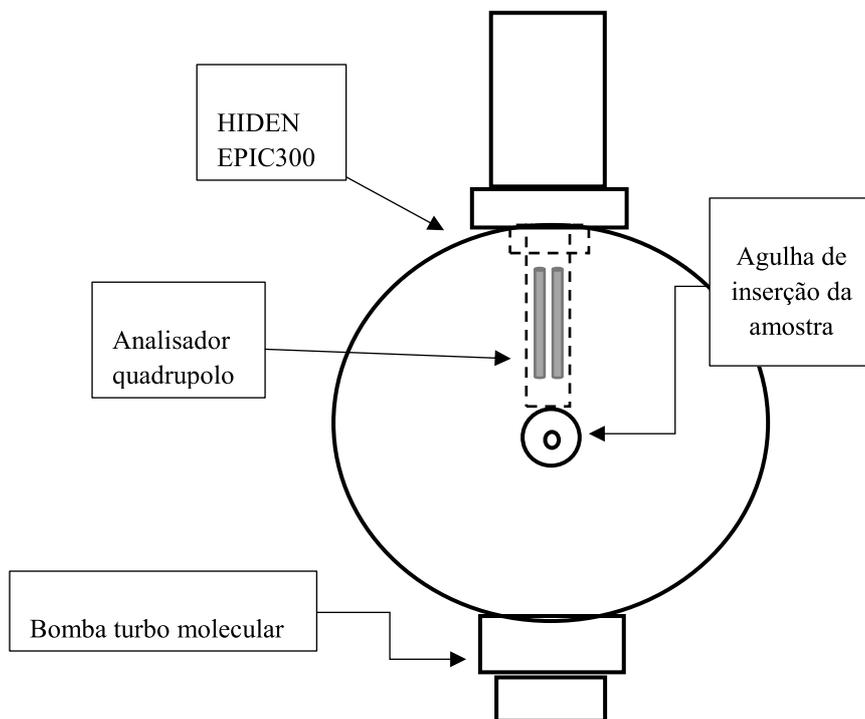


Figura 3.2.b) Diagrama de uma seção transversal da câmara de vácuo.

Na região de colisão de elétrons com o alvo molecular e em todas outras partes no interior da câmara onde os cátions estão presentes (trajetória dos cátions até o detector), é necessário que não se tenha campos elétricos e magnéticos externos que possam interferir no experimento e perturbar a trajetória de dispersão das partículas carregadas, comprometendo a eficiência do aparelho. Os elétrons e íons gerados devem estar sujeitos apenas aos elementos da óptica eletrônica e seletores do aparelho. Tais condições são obtidas através do aterramento da câmara, para o caso do campo elétrico e pelo revestimento interno da câmara por μ -metal, para o caso do campo magnético. Neste sentido foi utilizado 5 camadas de μ -metal revestindo internamente a câmara, reduzindo o campo magnético residual na região de colisão para aproximadamente 3 mGauss. Além disso, para evitar interferências no experimento devido a elétrons secundários, todos os elementos internos na câmara de alto vácuo, com exceção do espectrômetro HIDEM, são revestidos com grafite aerossol ou feitos com molibdênio. Estes materiais não liberam elétrons com facilidade de suas bandas de condução, devido a uma alta função trabalho.

3.3 – O Espectrômetro de Massa

O espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN [71] é composto de 3 elementos principais, conforme mostra a Figura 3.3, consistindo da região onde os íons são formados e selecionados (*Energy Pulse Ion Counter Probe* - EPIC Probe), de uma cabeça de radiofrequência (*RF Head*) e a interface de controle do aparelho (*Mass Spectrometer Interface Unit* - MSIU). O espectrômetro [71] do LEAM possui duas cabeças de radiofrequência que possibilitam cobrir a região de seleção de massas de 1 u.m.a. a 540 u.m.a. Neste trabalho utilizamos a cabeça que cobre a região de menores massas, isto é de 1 u.m.a. a 300 u.m.a.

A cabeça de RF está localizada na parte superior e externa da câmara de vácuo, como mostram as Figuras 3.1 a 3.3, enquanto o EPIC está localizado logo abaixo da cabeça de RF e interno a câmara de alto vácuo.

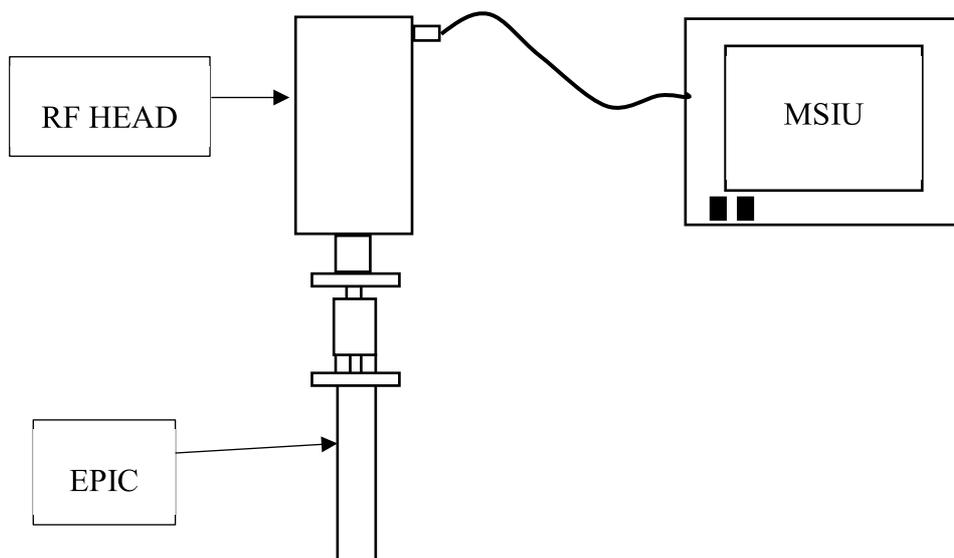


Figura 3.3. Diagrama do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.

3.3.1-Unidade de Interface do Espectrômetro de Massas (*Mass Spectrometer Interface Unit - MSIU*)

A interface de controle do aparelho (MSIU) é responsável por controlar eletronicamente o espectrômetro de massa. Ela produz e alimenta tensão aplicada em todos os elementos do EPIC e faz a interface do computador. Um software de controle do EM instalado no computador, permite operar o espectrômetro, definir os parâmetros do experimento e realizar a aquisição de dados, conforme ilustra a Figura 3.4.

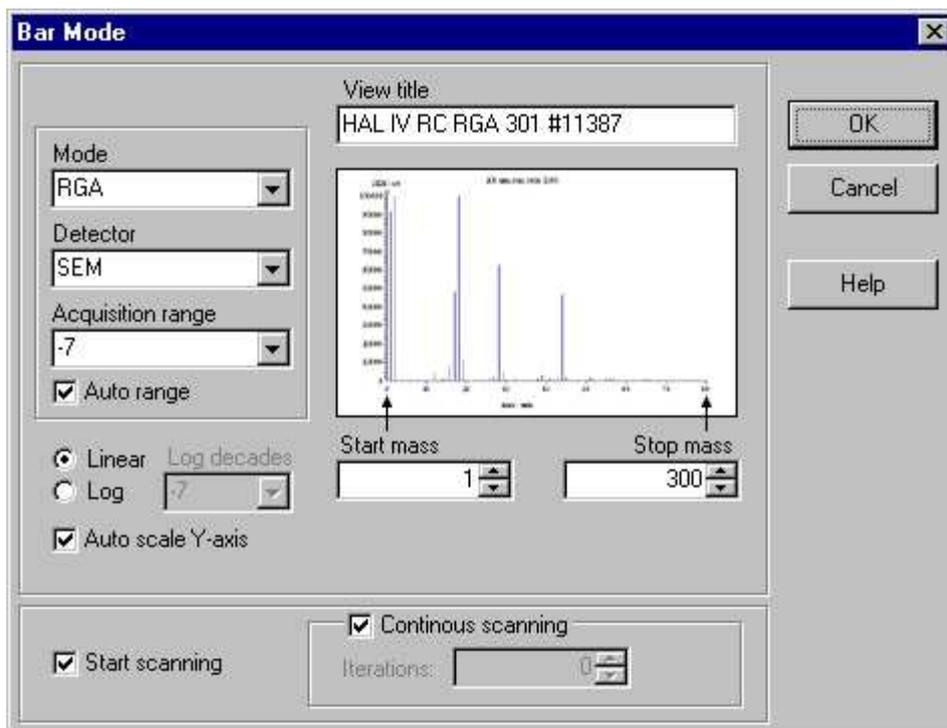


Figura 3.4. Interface do software de controle do EM HIDEN.

3.3.2 – Cabeça de Radiofrequência (*RF Head*)

A cabeça de radiofrequência é controlada pelo MSIU e possui a fonte de radiofrequência do quadrupolo. Conforme já discutido no Capítulo 2, ela produz um potencial alternante na faixa de radiofrequência que são aplicados nas barras cilíndricas do quadrupolo, para a seleção da razão m/z .

3.3.3 – *Energy Pulse Ion Counter (EPIC)*

O EPIC é um sistema projetado para a análise de alvos atômicos ou moleculares neutros, positivos ou negativos. Ele é composto por uma fonte de íons, um filtro, quadrupolo e o detector. A Figura 3.5, ilustra os principais componentes do EPIC.

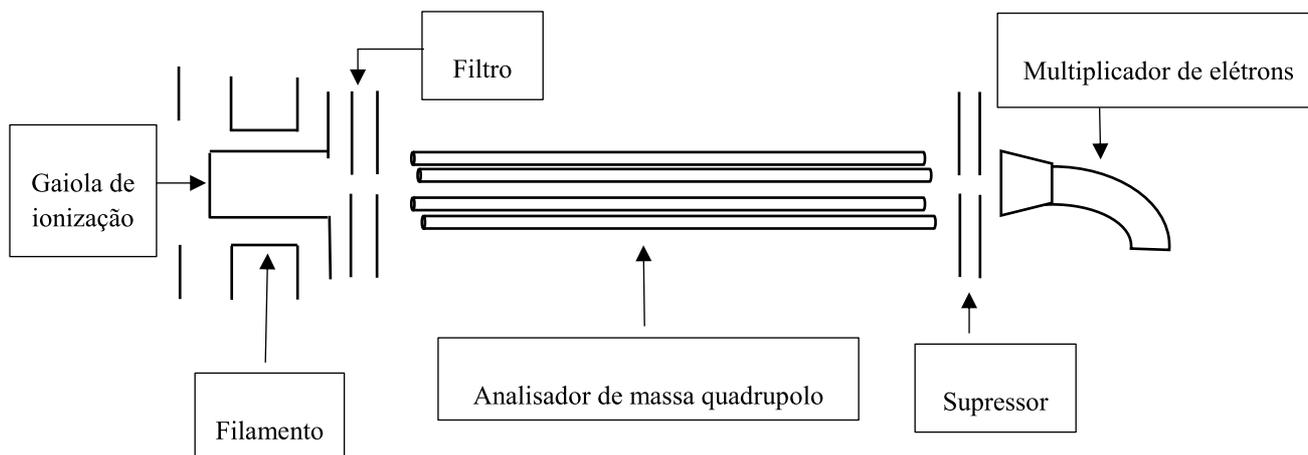


Figura 3.5. Diagrama dos componentes internos do EPIC [71].

A fonte de íons, conforme já mencionado no capítulo 2, é a região onde o gás é ionizado dentro da câmara de alto vácuo. Neste trabalho, o aparelho foi configurado para operar no modo Análise de Gás Residual (*Residual Gas Analysis – RGA*), onde a ionização do alvo ocorre na gaiola de ionização, dentro do EPIC, através de dois filamentos de irídio com ítria. Os filamentos podem ser usados independentemente para gerar elétrons, que são acelerados para dentro da gaiola e para colidirem com as moléculas do gás estudado. Os íons produzidos são extraídos e acelerados, por eletrodos de focalização, para dentro do quadrupolo, conforme mostra a Figura 3.6. A fonte de focalização bloqueia a entrada dos elétrons no quadrupolo, devido ao seu potencial negativo.

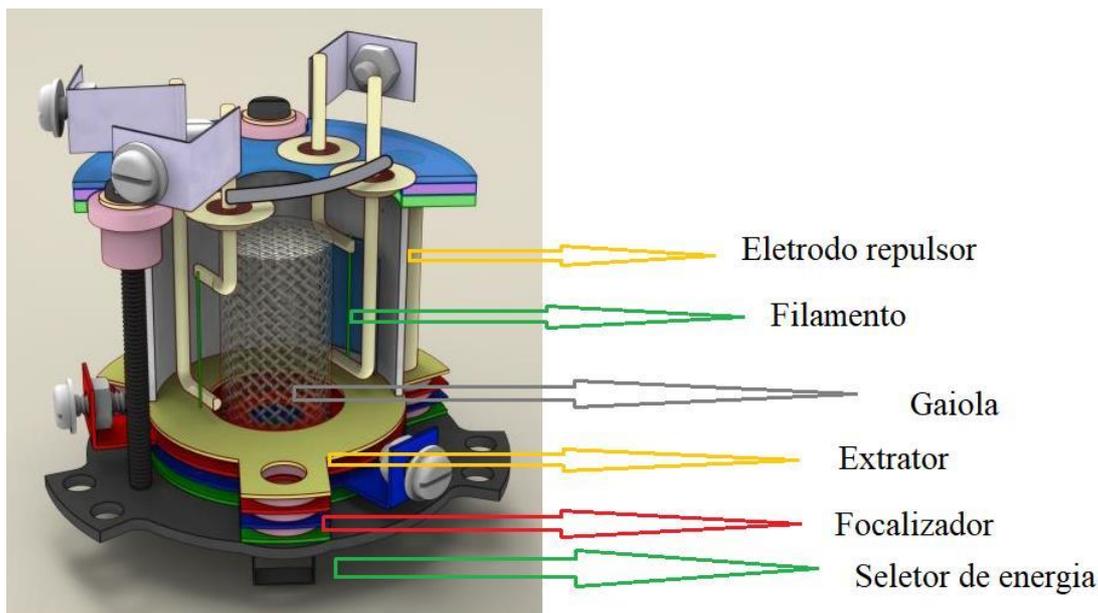


Figura 3.6. Diagrama da gaiola de ionização das moléculas do gás por meio do impacto de elétrons produzidos por um filamento [71].

Os potenciais aplicados na gaiola e a energia dos elétrons que colidem com as moléculas podem ser ajustados pelo software de controle do equipamento. Assim, nos estudos conduzidos neste trabalho, utilizamos a faixa de energia de impacto de elétrons de 8 a 100 eV. Também é possível especificar a corrente desejada no filamento. A corrente utilizada foi mantida o menor possível (10 μA), para que fosse minimizada a distribuição de energia dos elétrons conforme discutido na sessão 2.4, mas ainda assim, o sinal produzido fosse intenso o suficiente para registrar espectros com boa estatística da razão sinal/ruído.

O filtro é composto por eletrodos que extraem, aceleram e focalizam os íons na entrada da região do quadrupolo. Ele é composto por duas partes a saber, o *foco*, que é responsável pela focalização dos íons para dentro do quadrupolo e a *energia*, que define a energia cinética ou velocidade com que os íons são inseridos dentro do quadrupolo. Após a região de dispersão dos íons pelo quadrupolo tem-se um elemento *supressor* que focaliza os íons na entrada do detector, e suprime íons indesejáveis que por ventura, possam ter sido transmitidos pelo quadrupolo. O detector, descrito no capítulo 2, é do tipo multiplicador de elétrons de um único canal (*Single Electron Multiplier*).

3.4 – Processo de Admissão da Amostra no Espectrômetro

O processo de admissão da amostra a ser estudada no espectrômetro de massas se inicia com sua purificação descrita no item 3.4.1. Na etapa seguinte, a amostra é introduzida na câmara de alto vácuo através de uma linha de gás detalhada no item 3.4.2.

3.4.1 - Purificação da Amostra pelo Processo *Freeze Pump*

Apesar da amostra ser adquirida comercialmente com baixíssimo nível de impureza ou até mesmo em alguns casos sem impurezas, o seu manuseio acaba trazendo o risco de contaminação antes da inserção no espectrômetro. Para contornar este problema é utilizado a técnica denominada *Freeze Pump*. Neste sentido, a amostra estudada neste trabalho, a R-carvona, que se encontrava em fase líquida em temperatura e pressão ambiente, passou por cerca de seis ciclos de purificação, até não apresentasse mais gases adsorvidos. Neste processo, a amostra passa inicialmente por um congelamento, a pressão atmosférica, através de um banho em nitrogênio líquido. Após o congelamento é realizado o bombeamento da amostra para que as impurezas adsorvidas nesta sejam removidas, monitorando sua pressão. Após a remoção das impurezas, a amostra congelada é levada a fase líquida a temperatura ambiente, utilizando um canhão de aquecimento. Este processo é repetido em torno de 6 vezes ou até que a pressão monitorada antes e depois de bombear a amostra congelada não varie, indicando que a amostra estará purificada. A Figura 3.7 mostra algumas etapas deste processo.

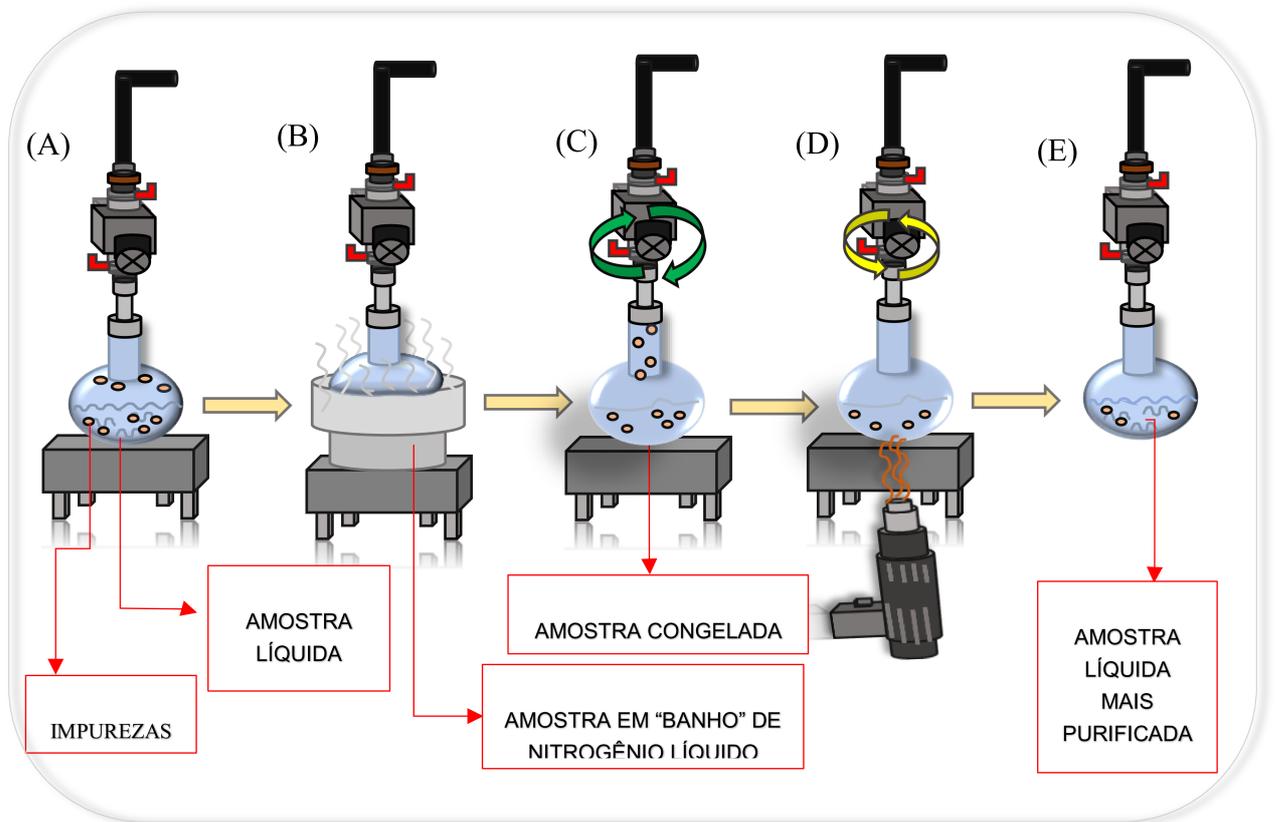


Figura 3.7. Processo de purificação chamado de *Freeze pump*. Este processo é realizado utilizando a linha de gás e repetido até que a amostra esteja livre de impurezas. Fonte: Referência [72].

3.4.2 - Sistema de Inserção de Amostra no Espectrômetro

Após ser feita a purificação da amostra, esta está pronta para ser inserida na câmara de alto vácuo, utilizando um sistema de linhas de gás conforme, mostra a Figura 3.8. O sistema é composto pelo recipiente para a amostra, tubos de cobre de 1/8", válvulas de abrir e fechar a linha de gás, fio resistivo para o aquecimento da linha, medidor de pré-vácuo e uma bomba mecânica.

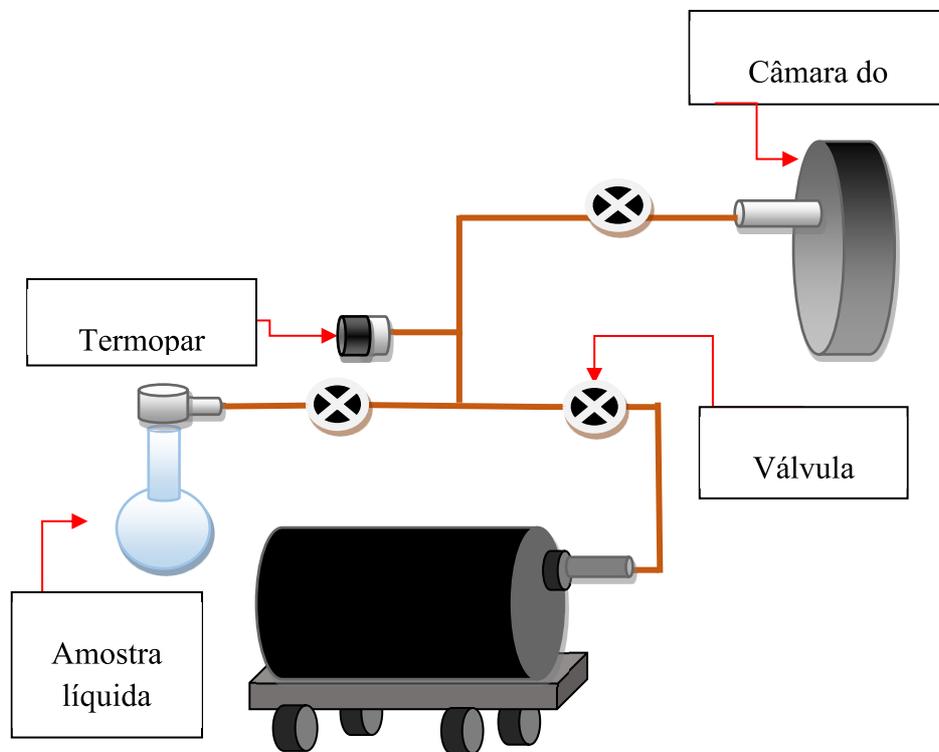


Figura 3.8. Diagrama do sistema de admissão da amostra na câmara de alto vácuo.

A bomba mecânica, responsável por produzir a condição de pré-vácuo nas linhas de gás, possui armadilha de óleo para evitar contaminação da amostra. Para evitar a adsorção de moléculas nas paredes da linha de gás, ela é mantida aquecida à uma temperatura constante de 40°C através de fios de aquecimento alimentados por um VARIAC. O medidor de vácuo é do tipo Termopar e monitora a estabilidade do vácuo na linha de gás. A Figura 3.9 mostra uma vista das linhas de gás do espectrômetro de massa utilizado no LEAM, para o desenvolvimento deste trabalho.

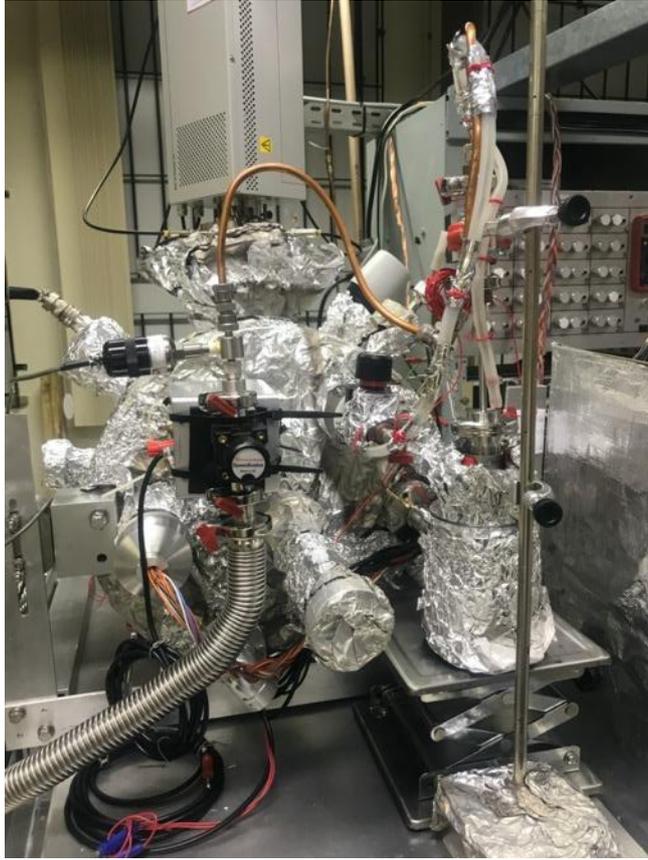


Figura 3.9. Linha de entrada da R-carvona no espectrômetro de massas utilizado no LEAM.

Capítulo 4

Estudo da Fragmentação da R-carvona

Neste capítulo é apresentado o estudo da fragmentação molecular da R-carvona. Inicialmente apresentamos suas características físico-químicas, seguido dos processos de aquisição e tratamento de dados. Posteriormente apresentamos os resultados obtidos no estudo, que são: o Espectro de Massa (EM), as *Appearance Energies* (AEs), os Expoentes de Wannier (p), as Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs), as Seções de Choque de Ionização Totais (SCITs) e finalmente, o processo de normalização das medidas relativas de secção de choque.

4.1 Características Físico-químicas da R-carvona

A R-carvona, também conhecida como *p-menta-6,8-dien-2-ona*, é um dos principais componentes ativos que compõe o óleo essencial da hortelã pimenta (*mentha spicata*), representando 70% de suas moléculas. Ela se encontra na fase líquida de cor amarelo pálida ou incolor e com fragrância mentolada e refrescante quando se encontra sob condições normais de temperatura e pressão. Ela pode ser extraída de várias formas, sendo uma das mais simples a extração por destilação a vapor do óleo essencial da hortelã pimenta. A seguir, na Tabela 4.1 são apresentadas algumas de suas características físico-químicas.

Tabela 4.1: Características Físico-Químicas da R-carvona. Fonte: [73, 74]

Propriedades Físico-Químicas da R-carvona	
Peso molecular	150,221 g/mol
Ponto de ebulição	227-231 °C
Ponto de fusão	25,2 °C
Pressão de Vapor	0,4 mmHg a 20 °C

Característica Física	Líquida
Cor	Amarelo-pálido ou incolor
Solubilidade em água	367mg/L a 25 °C
Densidade	0,958 g/cm ³ a 25°C
Massa	150,104 g/mol
Índice de refração	1,495 a 1,502

4.2 Aquisição de Dados da R-carvona

A amostra de R-carvona utilizada neste trabalho foi adquirida comercialmente da empresa Sigma Aldrich com 99,9% de pureza. Além das propriedades físico-químicas apresentadas na seção anterior, a R-carvona é higroscópica, sofre facilmente fotólise e se adere facilmente as superfícies a ela expostas. Todos esses fatores dificultaram muito sua investigação, tornando a coleta de dados para a R-carvona um grande desafio e bastante morosa. Para contornar a sua baixa pressão de vapor e sua grande capacidade de adsorção nas paredes internas das linhas de gás e dos elementos internos à câmara de alto vácuo, o recipiente da amostra foi mantido aquecido a uma temperatura de 40 °C e a linha de gás e a câmara, às temperaturas de 50 °C e 65 °C, respectivamente. Estas condições propiciaram em um fluxo estável e a uma pressão de trabalho em torno de 1×10^{-6} torr no decorrer da aquisição de dados. Para evitar a fotólise da amostra, e assim, a sua decomposição, o seu recipiente foi revestido com papel alumínio. Mesmo tomando todas as medidas necessárias para preservar o aparato experimental e a amostra, verificamos que a R-carvona se depositou nas válvulas abre/fecha da linha de gás e nos anéis de vedação, danificando estes e sendo necessário sua reposição. Além disso verificamos a rápida perda de eficiência de contagem do detector e também que, um par de filamentos da fonte de ionização se queimaram. A deteriorização das condições de vedação das linhas de gás no decorrer da coleta de dados levou a contaminação da amostra por gases atmosféricos (sua coloração de amarelo-pálido passou para amarelada caramelada, indicando contaminação e fotólise), sendo necessário sua substituição, envolvendo sua purificação, e portanto, reiniciar todo o procedimento experimental das medidas. Assim,

apesar dos resultados inéditos advindos destes estudos, sua investigação experimental representou um grande desafio, principalmente em tempos em que os recursos financeiros para pesquisa se tornaram escassos no país.

Apesar de todas as dificuldades e desafios encontrados, todos os dados obtidos neste trabalho foram adquiridos em condições operacionais estáveis e de alta confiabilidade. Os detalhes da aquisição de cada parâmetro obtido neste trabalho são descritos a seguir.

4.3 O Espectro de Massa da R-carvona

O Espectro de Massa (EM) obtido neste trabalho, mostrado na Figura 4.1, fornece dados que nos ajudam a entender como a R-carvona se fragmenta, reportando dos cátions formados como resultado das colisões com elétrons e suas abundâncias relativas. Este espectro, obtido com energia de impacto do elétron de 70 eV, é resultante da média de uma série de EM da R-carvona, registrados ao longo de vários dias, subtraindo as médias dos sinais de fundo (*background – BG*,) registrados quando a câmara estava livre da amostra. As incertezas nestes dados foram calculadas de maneira usual, considerando a propagação de erros, utilizando o desvio padrão da média do sinal e do sinal de fundo, conforme as equações 4.1 e 4.2. Essas incertezas estão listadas na Tabela 4.2.

$$Sinal\ Real = Sinal\ da\ Amostra - Sinal\ de\ Fundo \quad (4.1)$$

Erro do Sinal Real =

$$\sqrt{(Desvio\ Padrão\ do\ Sinal\ da\ Amostra)^2 + (Desvio\ Padrão\ do\ Sinal\ de\ Fundo)^2} \quad (4.2)$$

A escala de intensidade do espectro final resultante (Figura 4.1) e suas incertezas foram normalizadas atribuindo-se um valor igual a 100 ao seu pico mais intenso, denominado pico base, registrado para massa 82 u.m.a.. Já a escala de energia de impacto de elétrons do espectro foi corrigida para o valor absoluto, subtraindo-se um valor de 0,2 u.m.a. de seu valor nominal. Esta correção determinada, registrando-se o espectro de massas do gás residual na câmara de alto vácuo, com passos de massas de 0,01 u.m.a. no

qual verificou-se que o pico relativo à água residual ionizada (H_2O^+) foi registrado deslocado à direita, sendo necessário uma correção da escala de massas de 0,2 u.m.a..

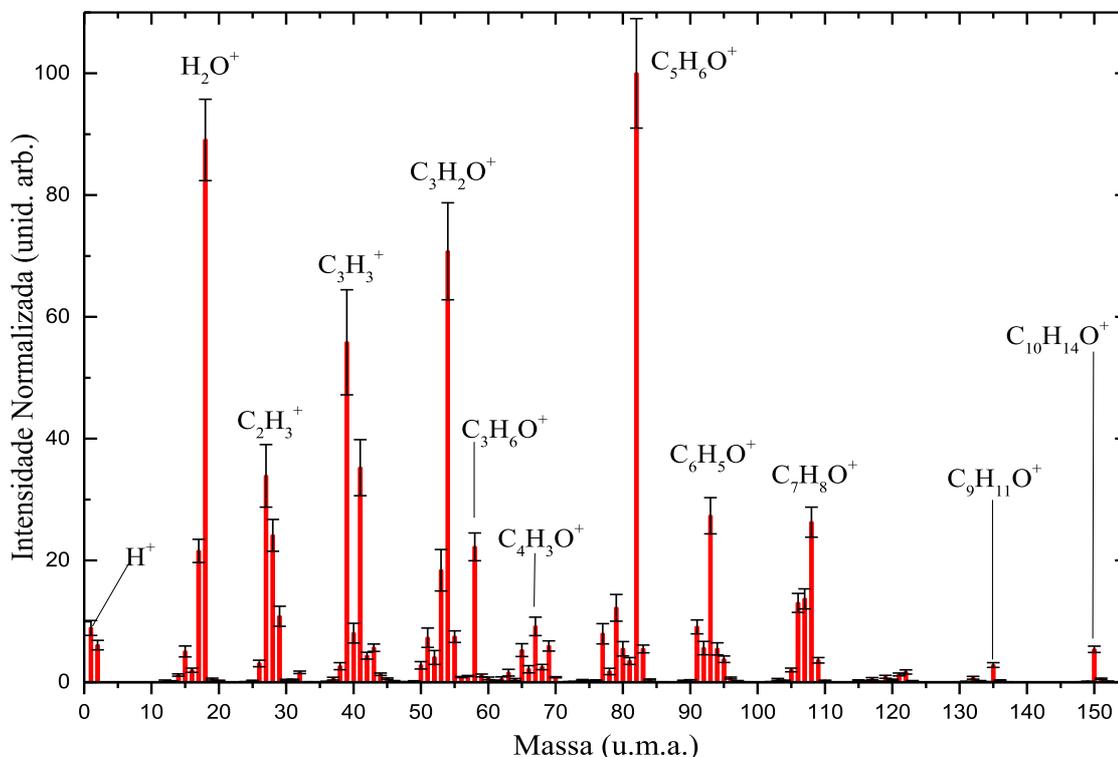


Figura. 4.1. Espectro de massa da R-carvona registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV.

O espectro da Figura 4.1, obtido por impacto de elétrons na R-carvona, apresenta uma quantidade de picos muito superior ao número de picos produzidos por absorção de fótons. Este fato fica evidente na comparação entre nosso estudo e os dados de Castilho *e cols.* que utilizaram lâmpada de He I [26], e de Garcia *e cols.* [25], que aplicaram uma fonte de radiação síncrotrônica com a energia dos fótons de 95 eV. Nosso espectro também apresenta um número maior de estruturas do que o espectro reportado na base de dados NIST [75] e no artigo de Bunau *e cols.* [24], neste caso muito provavelmente, devido à maior resolução de massas de nosso espectrômetro. Outra característica que se destaca na Figura 4.1, é que o pico de base no espectro de massa obtido por impacto de elétrons foi registrado em 82 u.m.a., devido à formação do íon $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$, enquanto nos espectros de foto-fragmentação [26] e [25], ele corresponde ao cátion pai (M^+) observado a 150 u.m.a..

Nos estudos de foto-fragmentação conduzidos por Castilho *et cols* [26], o fragmento com massa 82 u.m.a. também foi registrado e atribuído à formação do íon $C_5H_6O^+$. Ressalta-se que na investigação realizada por Castilho *et cols*. [26] os espectros de massa foram obtidos utilizando um espectrômetro de massa por tempo de voo e energia de impacto de fótons significativamente maiores (275 e 310 eV) do que as utilizadas neste trabalho, produzindo mecanismos de interação inacessíveis aos nossos estudos, ou seja, processos de excitação de camadas mais internas que podem induzir maior de fragmentação da molécula. O resultado disso é uma diminuição na intensidade relativa do íon pai e de outros cátions observados no EM registrado para baixas energias de impacto, bem como, um maior grau de atomização da molécula.

A atribuição dos picos observados em nosso EM suas abundâncias relativas, incertezas e contribuições de fundo do gás residual estão apresentadas na Tabela 4.2. O perfil altamente higroscópico da R-carvona ficou evidente em nossos espectros, visto que o pico d'água registrado para 18 u.m.a. esteve sempre presente.

Embora a primeira energia de dupla ionização para moléculas orgânicas ocorra na faixa de 30 e 40 eV [76, 77] e neste trabalho usamos 70 eV de impacto de elétrons para registrar nosso EM, em nossas atribuições consideramos que todos os picos observados devem-se à formação de cátions de monocarregados. Esta suposição foi baseada no fato de que normalmente as seções de choque para a formação de íons duplamente carregados são, pelo menos, uma ordem de magnitude menor do que aquelas para a formação de íons monocarregados [3]. Uma vez que o íon pai da R-carvona (M^+) foi observado a 150 u.m.a., o pico devido à formação da R-carvona duplamente ionizada, deveria ser observado a 75 u.m.a.. O fragmento M^+ foi observado com uma abundância relativa de 5,39, o que significa que o cátion duplamente ionizado M^{++} normalmente teria uma abundância de cerca de 0,54. Porém, o pico observado a 75 u.m.a. apresenta abundância de 0,21. Isso é consistente com as abundâncias encontradas para a série de cátions $C_4H_nO^+$, ou seja, $C_4H_{10}O^+$ (em 74 u.m.a., com abundância de $\sim 0,33$) e para $C_4H_{12}O^+$ (em 76 u.m.a., com abundância de 0,31). Esta observação sugere que não houve contribuição dos íons duplamente carregados ($C_{10}H_{14}O^{++}$) para este pico de 75 u.m.a., mas surgiu devido apenas à formação do cátion $C_4H_{11}O^+$.

Tabela 4.2. Atribuições e abundâncias relativas para os cátions observados no espectro da R-carvona registrado para o impacto de elétrons de 70 eV, comparados com dados disponíveis do NIST [75] e SDBS [78]. As prováveis identidades de picos estão em itálico. Os fragmentos de massa para os quais determinamos os valores das AE estão em negrito. O número de valores de AE identificados para cada fragmento de massa é especificado entre parênteses. As abundâncias relativas foram obtidas em relação ao pico de base em 82 u.m.a. e as contribuições de fundo nestas medidas são dadas como uma porcentagem. Nestas atribuições, consideramos que todos os picos registrados são devidos à formação de cátions de monocarregados, conforme discutido no texto.

Cátion	Massa (u.m.a.)	Este Trabalho			NIST [75]	SDBS[78]
		Abundância	Incertez a	% Sinal de Fundo		
H⁺	1	8,91	1,22	12,17		
H₂⁺	2	6,08	0,77	3,44		
C⁺	12	0,21	0,12	4,18		
CH⁺	13	0,14	0,10	7,56		
CH₂⁺	14 (1AE)	1,16	0,19	6,27	0,80	
CH₃⁺	15	5,05	0,89	3,57		
O⁺	16 (1AE)	1,96	0,36	7,00		
HO⁺	17	21,57	1,91	10,00		
H₂O⁺	18	89,06	6,68	10,19		
H₃O⁺	19	0,51	0,15	5,29		
H₂DO⁺	20	0,24	0,08	7,57		
C₂⁺	24	0,04	0,04	4,85		
C₂H⁺	25	0,20	0,11	5,04		
C₂H₂⁺	26 (1AE)	3,08	0,53	2,28	0,90	1,0
C₂H₃⁺	27	33,89	5,14	1,50	8,15	11,3
C₂H₄⁺, CO⁺	28 (2AE)	24,12	2,61	4,53	0,59	2,0
C₂H₅⁺, CHO⁺	29 (2AE)	10,82	1,65	10,21	2,03	3,3
CH₂O⁺	30	0,34	0,13	13,00		
CH₃O⁺	31 (1AE)	0,40	0,08	8,48		
CH₄O⁺	32	1,62	0,21	10,97		
C₃⁺	36	0,08	0,05	5,97		
C₃H⁺	37	0,58	0,23	2,99		
C₃H₂⁺	38	2,62	0,57	1,19		1,7
C₃H₃⁺ (2 isomêros)	39 (2AE)	55,82	8,63	0,67	31,87	24,9
C₃H₄⁺	40 (1AE)	8,04	1,62	1,07	5,53	4,2
C₃H₅⁺, C₂HO⁺	41 (2AE)	35,23	4,62	5,80	17,50	18,5
C₂H₂O⁺	42 (1AE)	4,34	0,57	10,15	2,83	1,4
C₂H₃O⁺	43 (1AE)	5,65	0,61	36,91	1,84	1,4
C₂H₄O⁺	44	1,31	0,20	12,78		
C₂H₅O⁺	45 (1AE)	0,57	0,13	17,13		
C₂H₆O⁺	46	0,21	0,06	14,83		
C₂H₇O⁺	47	0,04	0,03	18,36		
C₄⁺	48	0,03	0,02	8,85		
C₄H⁺	49	0,11	0,12	3,86		
C₄H₂⁺	50	2,77	0,60	2,11	4,10	2,2
C₄H₃⁺	51	7,32	1,59	0,81	8,94	4,7
C₄H₄⁺	52 (1AE)	4,06	1,14	0,65	5,06	2,8
C₄H₅⁺	53 (1AE)	18,38	3,40	0,69	20,31	13,4
C₄H₆⁺	54 (1AE)	70,77	7,96	0,38	45,70	47,6
C₄H₇⁺	55 (1AE)	7,47	0,95	16,98	5,75	4,4
C₄H₈⁺, C₃H₄O⁺	56	0,83	0,09	44,50		
C₃H₆O⁺	58 (1AE)	22,22	2,27	0,92	7,67	7,6
C₃H₇O⁺	59	1,10	0,24	2,39		
C₃H₈O⁺	60 (1AE)	0,63	0,22	3,73		

	$C_3H_9O^+$	61	0,25	0,10	4,27		
$C_5H_2^+$		62	0,52	0,35	1,32	1,16	
$C_5H_3^+$		63	1,56	0,54	1,07	2,98	1,4
$C_5H_4^+$		64	0,44	0,16	1,90	0,89	
$C_5H_5^+$	65 (1AE)	5,26	5,26	1,06	1,78	7,35	3,8
$C_5H_6^+$		66	2,12	0,59	1,16	2,91	1,9
$C_5H_7^+$	67 (1AE)	9,16	9,16	1,51	2,20	9,41	7,9
$C_5H_8^+$		68	2,48	0,44	5,06	2,48	2,3
$C_5H_9^+$	69 (1AE)	5,95	5,95	0,84	14,90	3,48	3,5
	$C_4H_6O^+$	70	0,81	0,08	53,31		
	$C_4H_9O^+$	73	0,09	0,03	36,36		
	$C_4H_{10}O^+$	74	0,33	0,11	5,78		
	$C_4H_{11}O^+$	75	0,21	0,08	8,61		
$C_6H_4^+$		76	0,31	0,06	28,55		
$C_6H_5^+$	77 (1AE)	7,96	7,96	1,66	1,27	12,73	6,7
$C_6H_6^+$		78	1,76	0,53	1,51	3,62	1,9
$C_6H_7^+$	79 (1AE)	12,21	12,21	2,20	0,62	16,61	10,9
	$C_5H_4O^+$	80 (1AE)	5,48	1,18	0,56	6,02	5,5
	$C_5H_5O^+$	81	3,49	0,56	4,30	0,89	3,1
	$C_5H_6O^+$	82 (1AE)	100,00	8,98	0,40	100	100
	$C_5H_7O^+$	83 (1AE)	5,45	0,63	9,14	5,08	5,6
	$C_5H_8O^+$	84	0,43	0,07	45,54		
$C_7H_5^+$		89	0,23	0,08	10,24		
$C_7H_6^+$		90	0,27	0,13	3,23		
$C_7H_7^+$ ou $C_6H_3O^+$	91 (1AE)	9,08	9,08	1,14	1,11	14,86	8,8
$C_7H_8^+$ ou $C_6H_4O^+$	92 (1AE)	5,60	5,60	1,09	0,56	6,55	4,9
	$C_6H_5O^+$	93 (1AE)	27,33	2,98	0,59	31,27	26,5
	$C_6H_6O^+$	94 (1AE)	5,47	0,99	1,50	6,64	6,0
	$C_6H_7O^+$	95	3,76	0,53	3,12	3,45	3,3
$C_7H_{12}^+$		96	0,68	0,16	13,38		
$C_8H_6^+$		102	0,06	0,03	11,80		
$C_8H_7^+$		103	0,44	0,17	4,16	1,02	
$C_8H_8^+$		104	0,29	0,05	31,16		
$C_8H_9^+$, $C_7H_5O^+$		105	2,02	0,30	6,02	4,30	2,4
	$C_7H_6O^+$	106 (1AE)	13,02	1,55	0,48	12,70	11,4
	$C_7H_7O^+$	107 (1AE)	13,68	1,64	0,69	19,08	16,8
	$C_7H_8O^+$	108 (1AE)	26,29	2,47	0,56	25,86	31,9
	$C_7H_9O^+$	109	3,60	0,44	2,06	3,45	4,2
	$C_7H_{10}O^+$,	110	0,27	0,05	15,93		
$C_9H_7^+$, $C_8H_3O^+$		115	0,29	0,10	9,95	1,35	
$C_9H_8^+$, $C_8H_4O^+$		116	0,14	0,04	8,47		
$C_9H_9^+$, $C_8H_5O^+$		117	0,56	0,18	3,19	1,14	
$C_9H_{10}^+$, $C_8H_6O^+$		118	0,12	0,04	9,31		
$C_9H_{11}^+$, $C_8H_7O^+$		119	0,88	0,24	6,03	1,06	
$C_9H_{12}^+$, $C_8H_8O^+$		120	0,40	0,09	6,73		
$C_9H_{13}^+$, $C_8H_9O^+$		121	1,27	0,23	6,80	1,62	1,6
$C_9H_{14}^+$, $C_8H_{10}O^+$		122	1,67	0,34	3,60	1,96	1,9
	$C_8H_{11}O^+$	123	0,20	0,05	28,62		
$C_{10}H_{10}^+$		130	0,03	0,02	27,79		
$C_{10}H_{11}^+$		131	0,09	0,05	17,88		
$C_{10}H_{12}^+$		132	0,72	0,22	5,41	0,87	
$C_{10}H_{13}^+$, $C_9H_9O^+$		133	0,20	0,06	16,06	0,92	
$C_{10}H_{14}^+$, $C_9H_{10}O^+$		134	0,06	0,02	23,08		
	$C_9H_{11}O^+$	135 (1AE)	2,81	0,39	4,28	8,21	3,3
	$C_9H_{12}O^+$	136	0,29	0,07	8,14	0,76	
	$C_9H_{13}O^+$	137	0,04	0,02	43,78		
$C_{10}H_{12}O^+$		148	0,05	0,02	48,89	1,12	
$C_{10}H_{14}O^+$	150 (1AE)	5,39	5,39	0,52	6,13	7,91	6,5
$^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$		151	0,55	0,12	10,43	0,92	

Em nosso espectro (Figura 4.1) observamos 103 picos associados ao processo de fragmentação iônica, 55 dos quais tem intensidades (abundâncias) maior que 1%. Entre eles, há 4 picos (com massas de 18 u.m.a., 39 u.m.a., 54 u.m.a. e o pico da base em 82 u.m.a.) com abundâncias superiores a 50%. Desconsiderando o pico de massa de 18 u.m.a., formado devido à contribuição da fragmentação iônica R-carvona e da água ionizada isoladamente de alguma contaminação da amostra, a contribuição dos 3 picos mais proeminentes, observados em 39 u.m.a., 54 u.m.a. e em 82 u.m.a., representam 40% da intensidade total observada no espectro de massa. O presente espectro é essencialmente dividido em 12 grupos de pico, com massas no 1 - 2 u.m.a., 12 - 20 u.m.a., 24 - 32 u.m.a., 36 - 48 u.m.a., 49 - 61 u.m.a., 62 - 70 u.m.a., 73 - 84 u.m.a., 89 - 96 u.m.a., 102 - 110 u.m.a., 115 - 123 u.m.a., 130 - 137 u.m.a. e 148 - 151 u.m.a., respectivamente. No grupo de massa de 24 - 32 u.m.a., o pico mais proeminente, o de massa 27 u.m.a., está associado à formação do cátion $C_2H_3^+$, enquanto no grupo de massa 36 - 48 u.m.a. o pico principal está em 39 u.m.a. ($C_3H_3^+$). Da mesma forma, para o grupo de massa 49 - 61 u.m.a. o maior pico está em 54 u.m.a. ($C_4H_6^+$) e no grupo de massa 73 - 84 u.m.a. encontramos o pico base (mais intenso) em 82 u.m.a. ($C_5H_6O^+$). As abundâncias registradas em nosso espectro normalmente se comparam muito bem com os dados relatados na literatura do NIST [24, 75], com apenas algumas exceções [78]. As discrepâncias mais evidentes são observadas para apenas 11 das 55 massas relatadas pelo NIST [75], ou seja, para 27 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 39 u.m.a., 41 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 91 u.m.a., 107 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a.), com a discrepância máxima sendo na massa $m = 27$ u.m.a.. Em $m = 27$ u.m.a., o valor reportado pela base NIST é 24% menor do que o registrado em nosso espectro. No entanto, para todas as outras 44 massas que pudemos comparar com os resultados do NIST [75], considerando as barras de erro, foi encontrada uma boa concordância. A Tabela 4.2 também apresenta os dados relatados pela base de dados SDBS [78]. Há uma diferença considerável nas abundâncias observadas em nosso espectro de massa em comparação com os dados SDBS [78], por exemplo, para as massas de 41 u.m.a. e 58 u.m.a.. Essas diferenças podem ser devidas à alta temperatura (180 °C) da amostra de R-carvona utilizada na aquisição do espectro de massa da SDBS, que aparentemente favoreceu a formação de diferentes cátions.

O grande número de picos observados no EM da R-carvona torna sua interpretação muito difícil, visto que a formação de cada cátion pode ocorrer tanto por

mecanismos diretos quanto indiretos, envolvendo sucessivas fragmentações e possíveis rearranjos. Além disso, em muitas regiões do espectro, a atribuição dos picos aos cátions formados não pôde ser determinada exclusivamente a partir das razões m/z , uma vez que suas massas podem ser atribuídas a fragmentos diferentes, como pode ser visto na Tabela 4.2.

Apresentamos a seguir a atribuição dos picos observados no EM da R-carvona listados na Tabela 4.2, a partir da formação de cátions com massas maiores, seguido sequencialmente para aqueles de massas menores. Nesta Tabela as massas em negrito são aquelas em que determinamos os AEs, e assim, foi possível fazer uma atribuição de pico mais conclusiva no EM. Por outro lado, algumas atribuições propostas estão em itálico, apenas sugerindo os possíveis cátions que podem se formar para uma massa específica. Observe que a formação de cátions que podem ter contribuído minimamente para os picos observados em nosso EM (Figura 4.1) não foram incluídos na Tabela 4.2.

O íon pai (M^+) da R-carvona ($C_{10}H_{14}O^+$), observado a 150 u.m.a. com uma intensidade relativamente baixa, é formado pela remoção de um elétron ligado do átomo de oxigênio [25]. Observou-se também um pico em 151 u.m.a., com intensidade de ~10% do íon pai (150 u.m.a.), devido à formação do cátion $^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$, consistente com a abundância natural do isótopo ^{13}C . Observa-se neste espectro que a perda sequencial de átomos de H de um determinado cátion inicial, pode gerar uma sequência de novos cátions, como listamos a seguir. O grupo de picos que obedecem a este comportamento tem massas:

133 - 136 u.m.a. ($C_9H_nO^+$, $n = 9$ a 12) que surgem da perda sequencial de um átomo de H de $C_9H_{13}O^+$ (observada em $m = 137$ u.m.a.), que se formou devido à perda de um radical metilidino (CH) da molécula pai (M);

130 - 133 u.m.a. ($C_{10}H_n^+$, $n = 8, 10$ a 13) surgem do cátion $C_{10}H_{14}^+$, que foi formado pela remoção de um átomo O de M;

115 - 123 u.m.a. ($C_8H_nO^+$, $n = 3$ a 10) surgem do cátion $C_8H_{11}O^+$, formado devido à perda de uma porção de C_2H_3 de M;

115 - 122 u.m.a. ($C_9H_n^+$, $n = 7$ a 13) que vêm do cátion $C_9H_{14}^+$;

105 - 110 u.m.a. ($C_7H_nO^+$, $n = 5$ a 9) que pode vir do cátion $C_7H_{10}O^+$. Castilho *e cols.* [26] propôs outro mecanismo para formar o íon $C_7H_8O^+$ (108 u.m.a.), devido à quebra da fração isopropenil (C_3H_5) de M, seguido pela perda do radical metil CH_3 ($m = 15$ u.m.a.) juntamente com um cátion $C_6H_5O^+$ ($m = 93$ u.m.a.);

102 - 105 u.m.a. ($C_8H_n^+$, $n = 6$ a 8) que vêm do cátion $C_8H_9^+$;

91 - 95 u.m.a. ($C_6H_nO^+$, $n = 3$ a 6) que vêm do cátion $C_6H_7O^+$, e que podem surgir devido à quebra das porções isopropenil (C_3H_5) e metil (CH_3) de M;

89 - 92 u.m.a. ($C_7H_n^+$, $n = 5$ a 7) que vêm do cátion $C_7H_8^+$;

80 - 84 u.m.a. ($C_5H_nO^+$, $n = 4$ a 7) que vêm do cátion $C_5H_8O^+$. Observe que o pico base observado em 82 u.m.a., além de sua formação devido à perda sequencial de átomos de H de $C_5H_8O^+$ como descrito aqui, também pode ter uma rota de formação de uma reação retro Diels-Alder de M [26]. Essa via foi proposta por Castilho *e cols.* [26] e serão discutidos mais detalhadamente nas próximas seções deste trabalho;

76 - 79 u.m.a. ($C_6H_n^+$, $n = 6$ a 4) que vêm do cátion $C_6H_7^+$;

70 - 75 u.m.a. ($C_4H_nO^+$, $n = 6, 9, 10$) que vêm do cátion $C_4H_{11}O^+$;

62 - 69 u.m.a. ($C_5H_n^+$, $n = 2$ a 8) que vêm do cátion $C_5H_9^+$;

56 - 61 u.m.a. ($C_3H_nO^+$, $n = 4, 6$ a 8) que vêm do cátion $C_3H_9O^+$;

48 - 56 u.m.a. ($C_4H_n^+$, $n = 1$ a 7 e C_4^+) que vêm do cátion $C_4H_8^+$. Além da formação desses cátions pela perda sequencial do átomo de H, Castilho *e cols.* [26] propôs um caminho de fragmentação para $C_4H_6^+$, envolvendo a produção de um radical metil ($m = 15$ u.m.a.) e uma fração C_3H_3 , que por sua vez, perde um átomo C produzindo um radical C_2H_3 ($m = 27$ u.m.a.);

41 - 47 u.m.a. ($C_2H_nO^+$, $n = 1$ a 6) que vem do cátion etiloxônio ($C_2H_7O^+$);

36 - 41 u.m.a. (C_3^+ e $C_3H_n^+$, $n = 1$ a 4) que vêm do cátion $C_3H_5^+$. Entre esses diferentes cátions, espécies isoméricas adicionais podem ser produzidas como observamos para o cátion $C_3H_3^+$;

28 - 36 u.m.a. (CO^+ e CH_nO^+ , $n = 1$ a 3) que vêm do cátion CH_4O^+ ;

24 - 29 u.m.a. (C_2^+ e $C_2H_n^+$, $n = 1$ a 5) que vêm do cátion $C_2H_6^+$.

Os picos observados nas massas 20 u.m.a. e 19 u.m.a. são gerados da formação dos íons de hidrogênio, H_2DO^+ , H_3O^+ , e são resultantes da protonação, ou seja, pela interação de H_2O (ou HDO) com um próton H^+ . Além disso, as massas 18 u.m.a. e 17 u.m.a. vieram da formação dos cátions H_2O^+ e HO^+ . Observe que as abundâncias dos cátions H_2O^+ e HO^+ são bastante altas, muito provavelmente devido à pequena contaminação da amostra de R-carvona com água nas linhas de gás ou na amostra fornecida, sugerindo que a intensidade desses picos é devida, não apenas à fragmentação iônica da R-carvona [26], mas também para a ionização e fragmentação da H_2O . Também observamos a formação de O^+ , em razoável concordância com as abundâncias registradas para os cátions $C_{10}H_n^+$, observada em massas superiores (130 - 134 u.m.a.). Surpreendentemente, esse cátion não foi observado por Castilho *e cols.* [26], em energias mais baixas de fótons usando Lâmpada He I ou por luz síncrotron sintonizável a 275 eV e 310 eV. No entanto, eles registraram este cátion (O^+) em torno da borda do O 1s (536 eV), sugerindo que sua origem seria o resultado de um processo de sítio seletivo na fragmentação de uma molécula excitada por núcleo, fato também sustentado por Eberhardt *e cols.* [79]. A formação de O^+ poderia, em princípio, vir também da fragmentação do contaminante da água, mas certamente é produzida junto com os cátions $C_{10}H_n^+$.

Também registramos em nosso EM a presença dos cátions C^+ , CH^+ , CH_2^+ e CH_3^+ , para massas na faixa de 12 - 15 u.m.a. e H^+ e H_2^+ para massas de 1 u.m.a. e 2 u.m.a. respectivamente, decorrentes da fragmentação da R-carvona, com os cátions complementares listados na Tabela 4.2, e também devido a sucessivos processos de fragmentação. A formação dos cátions C^+ ($m = 12$ u.m.a.), O^+ ($m = 16$ u.m.a.) e H^+ ($m = 1$ u.m.a.) é evidência da atomização do esqueleto molecular. Além disso, a observação

dos cátions H_2^+ e H_2O^+ , entre outros em nosso espectro, ilustra claramente a presença de processos de rearranjo molecular na fragmentação da R-carvona.

4.4. *Appearance Energies* (AE) e Expoentes de Wannier (p)

O procedimento experimental para a aquisição da primeira Energia de Ionização (EI) de moléculas e dos valores das *Appearance Energies* - AEs consiste na aquisição das curvas de fragmentações iônicas em torno dos valores de seus limiares de ocorrência, bem como das respectivas curvas de sinal de fundo. Assim, a curva final das fragmentações iônicas, são geradas pela subtração da média do sinal de fundo das curvas médias do sinal. A aquisição é realizada fixando a massa de um fragmento catiônico estudado e variando continuamente a energia de impacto dos elétrons em passos de 0,1 eV.

Neste trabalho foram geradas curvas fragmentação iônicas para os 38 cátions mais intensos registrados no espectro da Figura 4.1, sendo para isso registradas em média de 10 a 60 curvas do sinal de cada cátion. A curva final de fragmentação de cada cátion foi obtida tomando-se as médias destas curvas e suas as incertezas determinadas utilizando o desvio padrão da média do sinal e do sinal de fundo. A escala absoluta da energia de impacto de elétrons foi obtida tomando-se a curva de limiar de ionização de argônio. O argônio, além de ter uma energia de ionização (EI) bem conhecida (15,759 eV) [80], também tem um valor p bem estabelecido de 1,35 [67]. Definindo $p = 1,35$ no ajuste de Wannier estendido para nossa curva experimental de limiar de ionização de argônio, obtivemos um $EI_{\text{Ar}} = 16,06$ eV e $\sigma = 0,28$ eV. Portanto, a correção necessária para calibrar nossa escala de energia nominal foi feita a partir desse resultado. Além disso, aplicando o valor gerado de σ na equação (4), estimamos que a resolução de energia ΔE dos elétrons incidentes de nosso aparato, de ~ 660 meV. Esse valor de σ (0,28 eV) foi usado em todas as determinações subsequentes dos AEs e p 's para os cátions R-carvona que estudamos neste trabalho.

A análise das curvas de fragmentações iônicas obtidas neste trabalho, juntamente com o EM, forneceram a energia de ionização (EI) para o íon pai (M) da R-Carvona e 38 valores de AEs e ps , dado que para 4 massas diferentes foi obtido dois valores de AEs e

ps, conforme mostrado na Tabela 4.3. As seguintes possibilidades devem ser consideradas na formação dos fragmentos catiônicos associados aos picos registrados no EM correspondente a massas específicas:

- i) Uma massa devido a formação de um cátion formado através de um mecanismo específico, correspondendo a um único valor de AE;
- ii) A mesma massa pode ser devida a formação de cátions diferentes, o que ocorre por exemplo para o pico em 41 u.m.a., resultante da contribuição da formação dos cátions $C_3H_5^+$ e C_2HO^+ , correspondendo a dois valores diferentes de AEs, conforme sugerido em nossas determinações que será discutido posteriormente;
- iii) Uma massa devido a formação de um cátion, produzido por diferentes mecanismos dissociativos, resultando em dois valores de AEs;
- iv) Dois valores de AEs devido à formação de espécies isoméricas do mesmo cátion, o que pode ser o caso, por exemplo, para o cátion $C_3H_3^+$ em $m = 39$ u.m.a.;

Para picos com baixas abundâncias, como na faixa de massa de 110 - 134 u.m.a. de nosso EM, uma determinação confiável de seus AEs é difícil, o que poderia ter auxiliado na interpretação do EM naquela região de massa. Assim, uma atribuição sólida neste caso, seria possível por meio de novas informações, como as produzidas por outras técnicas experimentais ou cálculos teóricos de alto nível.

Tabela 4.3. *Appearance Energies* (AE) e expoentes de Wannier (p), obtidos para os principais cátions da R-carvona formados no processo de fragmentação por impacto de elétrons. Os resultados correspondentes do NIST [75] disponíveis, em eV, também são listados.

M (u.m.a.)	Cátion	AE (eV)	p	NIST [75]
14	CH ₂ ⁺	15,34 ± 0,54	1,68 ± 0,40	
16	O ⁺	14,16 ± 0,36	1,16 ± 0,23	
26	C ₂ H ₂ ⁺	11,67 ± 0,14	1,44 ± 0,09	
28	C ₂ H ₄ ⁺ e CO ⁺	12,30 ± 0,55 14,58 ± 0,21	1,79 ± 0,32 1,01 ± 0,17	
29	C ₂ H ₅ ⁺ e CHO ⁺	12,04 ± 1,50 14,93 ± 1,09	2,79 ± 0,75 1,26 ± 0,88	
31	CH ₃ O ⁺	11,97 ± 0,69	1,88 ± 0,35	
39	C ₃ H ₃ ⁺ (2 isômeros)	10,83 ± 0,09 15,61 ± 0,28	3,07 ± 0,51 2,34 ± 0,15	
40	C ₃ H ₄ ⁺	10,63 ± 0,26	1,57 ± 0,07	
41	C ₂ HO ⁺ e C ₃ H ₅ ⁺	12,56 ± 0,50 14,82 ± 0,35	1,35 ± 0,62 1,20 ± 0,25	
42	C ₂ H ₂ O ⁺	10,32 ± 0,35	2,31 ± 0,24	
43	C ₂ H ₃ O ⁺	11,99 ± 0,39	2,08 ± 0,29	
45	C ₂ H ₅ O ⁺	11,99 ± 0,31	2,03 ± 0,20	
52	C ₄ H ₄ ⁺	10,68 ± 0,40	1,15 ± 0,11	
53	C ₄ H ₅ ⁺	12,52 ± 0,41	2,39 ± 0,39	
54	C ₄ H ₆ ⁺	13,81 ± 0,19	1,91 ± 0,17	
55	C ₄ H ₇ ⁺	12,67 ± 0,23	2,44 ± 0,17	
58	C ₃ H ₆ O ⁺	10,01 ± 0,17	1,11 ± 0,13	
60	C ₃ H ₈ O ⁺	10,62 ± 0,24	1,47 ± 0,17	
65	C ₅ H ₅ ⁺	15,31 ± 0,21	2,21 ± 0,07	
67	C ₅ H ₇ ⁺	12,16 ± 0,20	2,49 ± 0,13	
69	C ₅ H ₉ ⁺	10,94 ± 0,19	2,54 ± 0,16	
77	C ₆ H ₅ ⁺	13,12 ± 0,34	2,95 ± 0,26	
79	C ₆ H ₇ ⁺	11,13 ± 0,27	3,09 ± 0,27	
80	C ₅ H ₄ O ⁺	9,63 ± 0,11	1,89 ± 0,11	

82	$C_5H_6O^+$	$10,85 \pm 0,15$	$1,97 \pm 0,13$	
83	$C_5H_7O^+$	$10,90 \pm 0,18$	$2,63 \pm 0,16$	
91	$C_7H_7^+$ ou $C_6H_5O^+$	$10,83 \pm 0,37$	$3,22 \pm 0,29$	
92	$C_7H_8^+$ ou $C_6H_4O^+$	$9,87 \pm 0,07$	$1,55 \pm 0,06$	
93	$C_6H_5O^+$	$10,83 \pm 0,23$	$2,09 \pm 0,22$	
94	$C_6H_6O^+$	$9,72 \pm 0,14$	$2,01 \pm 0,15$	
106	$C_7H_6O^+$	$9,56 \pm 0,05$	$1,59 \pm 0,05$	
107	$C_7H_7O^+$	$9,35 \pm 0,07$	$1,95 \pm 0,06$	
108	$C_7H_8O^+$	$10,20 \pm 0,08$	$1,46 \pm 0,07$	
135	$C_9H_{11}O^+$	$10,27 \pm 0,34$	$1,41 \pm 0,24$	10,1
150	$C_{10}H_{14}O^+$	$9,49 \pm 0,07$	$1,36 \pm 0,07$	9,77

Nas Figuras 4.2 e 4.3, são apresentadas as curvas de limiares de fragmentações iônicas para alguns dos cátions listados na Tabela 4.3, juntamente com o ajuste da Lei de Wannier e os resultados derivados de AE e p . Os valores dos AEs e ps produzidos neste trabalho, pelo melhor de nosso conhecimento, foram apresentados pela primeira vez à comunidade científica [81]. As únicas exceções, são para as massas 135 u.m.a. e 150 u.m.a., que foram relatadas anteriormente no NIST Standard Reference Database [75]. Estes dados inéditos, consistem em uma ferramenta importante para se entender e propor mecanismos da fragmentação do R-carvona. Além disso, estes dados podem ser utilizados em simulações computacionais e modelagens que utilizam no estudo desta molécula.

Conforme discutido no capítulo 2, item 2.9, os valores da EI, dos AEs e dos ps foram obtidos através do ajuste da curva da lei de Wannier estendida convoluta à dispersão da energia do feixe eletrônico aos dados experimentais. Nestas determinações, foram considerados apenas massas com melhores sinais iônicos, isto é, aqueles cujo sinal representou uma boa intensidade e com baixo percentual de sinal de fundo (*background*) no EM.

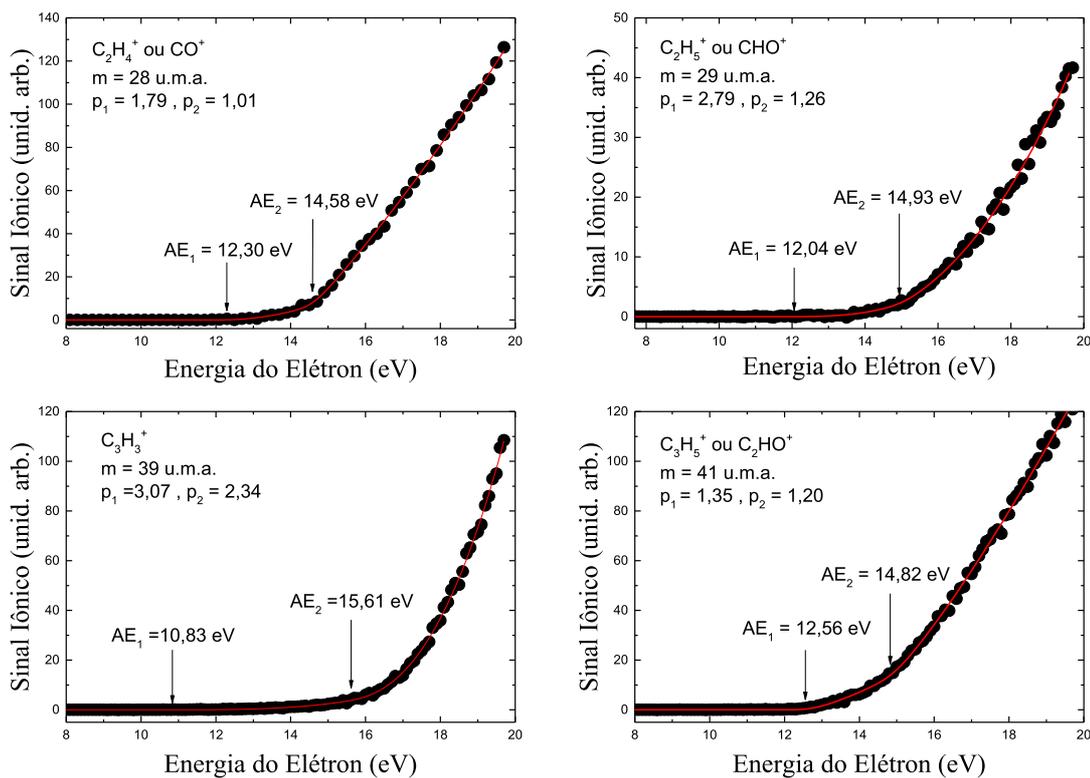


Figura 4.2. Curvas de limiares de fragmentações iônicas registradas para as massas 28 u.m.a., 29 u.m.a., 39 u.m.a. e 41 u.m.a., onde foi realizado o ajuste de Wannier estendido para a determinação dos *Appearance Energies* (AEs) e dos expoentes de Wannier (p). Observa-se nestas figuras a alta qualidade do ajuste obtido na determinação dos AEs da função exponencial na equação (2.18).

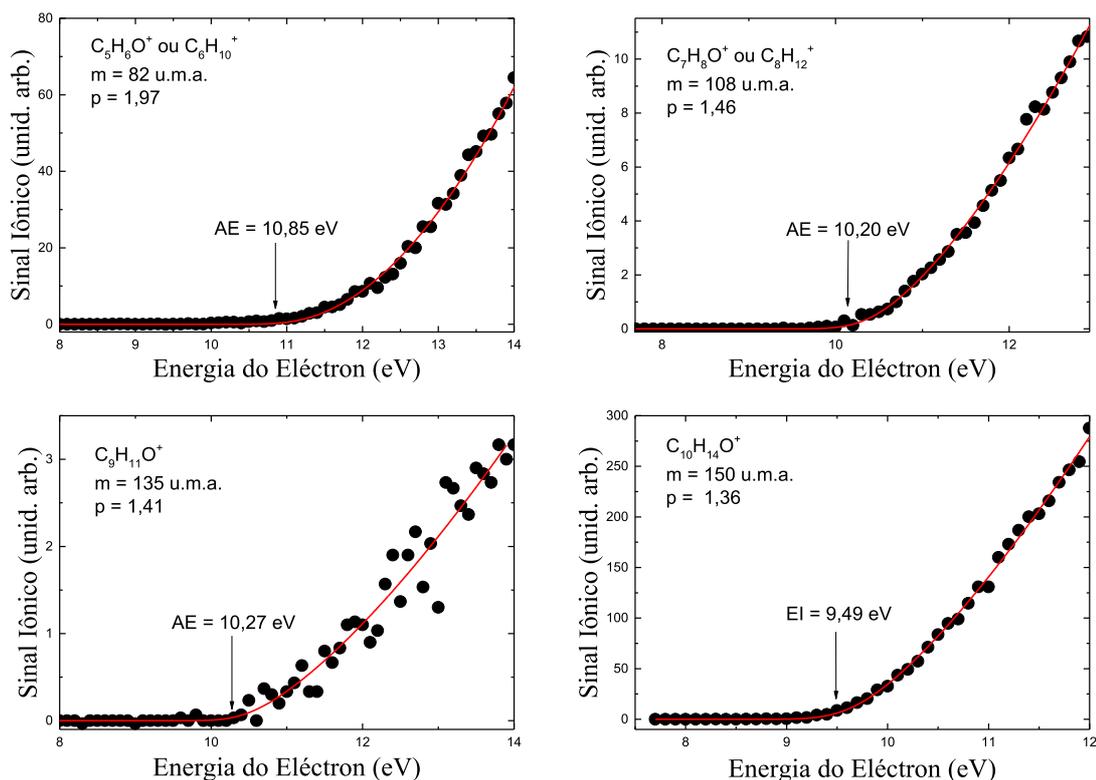


Figura 4.3. Curvas de limiares de fragmentações iônicas registradas para as massas 82 u.m.a., 108 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a., onde foi realizado o ajuste de Wannier modificado para a determinação dos *Appearance Energies* (AEs) e dos Exponentes de Wannier (p s).

O pico de massa 28 u.m.a. no EM da R-carvona é resultante da contribuição de dois fragmentos moleculares diferentes com a massa, os cátions etileno ($C_2H_4^+$) e monóxido de carbono (CO^+). Esta afirmação é apoiada por nosso ajuste da Lei de Wannier modificada à curva de limiar de fragmentação iônica experimental (Figura 4.2), onde as energias de limiares da formação de dois cátions foram encontradas em $AE_1 = 12,30$ eV e $AE_2 = 14,58$ eV. Observe, entretanto, que não é possível atribuir qual cátion está associado a cada energia. Da mesma forma, para a massa de 29 u.m.a., foram encontrados dois valores de AE, $AE_1 = 12,04$ eV e $AE_2 = 14,93$ eV, correspondendo à produção dos cátions etila ($C_2H_5^+$) e do CHO^+ . Dois AEs diferentes ($AE_1 = 10,83$ eV e $AE_2 = 15,61$ eV) também foram encontrados para a massa de 39 u.m.a. (Figura 4.2), porém neste caso podem ser devido à formação de dois isômeros do $C_3H_3^+$ ou a formação deste cátion por mecanismos de fragmentações distintos. Valores mais altos de p podem indicar a superposição de vários canais de fragmentação iônica para uma determinada massa, e

ambos os valores de p encontrados para 39 u.m.a. ($p_1 = 3,07$ e $p_2 = 2,34$, correspondendo a AE_1 e AE_2) podem indicar a contribuição de mais do que uma via de fragmentação [67] na formação $C_3H_3^+$. Por exemplo, os diagramas de fragmentação (a) e (b) da Figura 4.4, apresentam a formação do cátion $C_3H_3^+$ por meio de diferentes mecanismos. Na (Figura 4.4a) o cátion $C_3H_3^+$, para o qual foi obtida a $AE = 15,61$ eV, é produzido através da perda da fração C_7H_9O ($m = 109$ u.m.a.) de M , formando o cátion $C_3H_5^+$ (41 u.m.a.), que por sua vez, subsequentemente perde dois átomos de H. Um mecanismo alternativo é mostrado na Figura 4.4b, envolvendo primeiramente uma reação reversa de Diels-Alder, produzindo a porção C_5H_8 e o cátion $C_5H_6O^+$ ($m = 82$ u.m.a.). O cátion $C_5H_6O^+$ em seguida perde um CO, formando um cátion $C_4H_6^+$, que posteriormente se fragmenta perdendo um radical metil para formar o cátion $C_3H_3^+$ ($m = 39$ u.m.a.), cujo AE é $AE_1 = 10,83$ eV. Os dois valores de AE encontrados para a produção dos cátions $C_3H_3^+$, por meio de mecanismos (Figuras 4.4a) e (Figuras 4.4b), são muito distintos, sugerindo a formação de dois isômeros diferentes. Observe que, no segundo caminho de fragmentação (Figura 4.4b), o AE encontrado para a formação do íon $C_4H_6^+$ (54 u.m.a.) é $13,81 \pm 0,19$ eV, um valor substancialmente maior em comparação com os AEs encontrados para o cátion ($C_5H_8^+$), bem como o isômero $C_3H_3^+$. Isso sugere que esses cátions ($C_5H_8^+$ e o isômero $C_3H_3^+$) também podem ser formados por meio de mecanismos diferentes, daqueles mostrados na Figura 4.4b, que é consistente com os valores mais altos de p encontrados.

Para a massa de 41 u.m.a., atribuímos tentativamente $AE_1 = 12,56$ eV e $AE_2 = 14,82$ eV, mostrados na Figura 4.2, com a formação dos cátions C_2HO^+ e $C_3H_5^+$, respectivamente. Considerando o mecanismo de fragmentação mostrado na Figura 4.4a, atribuímos $AE_2 = 14,82$ eV ao limiar de energia para a formação do cátion $C_3H_5^+$, dado o tempo envolvido na fragmentação sucessiva da R-carvona e o modo de aquisição usado para registrar as curvas de limiares de fragmentações iônica dos cátions formados. Segue-se então que $AE_1 = 12,30$ eV corresponderia à formação do cátion C_2HO^+ . Cada mecanismo de fragmentação mostrado na Figura 4.4c-e, possui AEs que são muito semelhantes (ou iguais, considerando seus respectivos erros) em todas as etapas. Essa semelhança dos AEs aqui é esperada, conforme mencionado anteriormente, considerando o tempo das sucessivas fragmentações.

É importante notar que, levando-se em conta o tempo envolvido em um mecanismo de fragmentação completo e o modo de aquisição das curvas de fragmentações iônicas (onde a coleta de dados é realizada em passos de 0,1 eV da energia de impacto de elétrons, por um tempo igual a 500 ms cada passo), valores semelhantes de AEs (ou iguais, considerando seus respectivos erros) podem indicar aqueles cátions associados a um único mecanismo de fragmentação. Por outro lado, nos processos de colisões elétrons-moléculas que ocorrem na fonte de ionização, acontecem inúmeras interações, levando a inúmeros canais de reações, dentre eles as fragmentações iônicas, e portanto, a curva de fragmentação iônica de um determinado cátion estará associada à sua taxa total de formação, que pode ocorrer através de vários mecanismos distintos. Isto explica por que, por exemplo, no mecanismo (b) da Figura 4.4, o fragmento intermediário ($C_4H_6^+$) aparece com $AE = 13,81 \pm 0,19$ eV, um valor substancialmente maior que os AEs dos cátions que o precede ($C_5H_6O^+$) e o sucede ($C_3H_3^+$). Os cations $C_5H_6O^+$ e $C_3H_3^+$, neste caso, foram gerados para energias de impacto de elétrons menores, em outros mecanismos de fragmentação e começaram a se formar no mecanismo (b), somente para a energia em torno de $13,81 \pm 0,19$ eV.

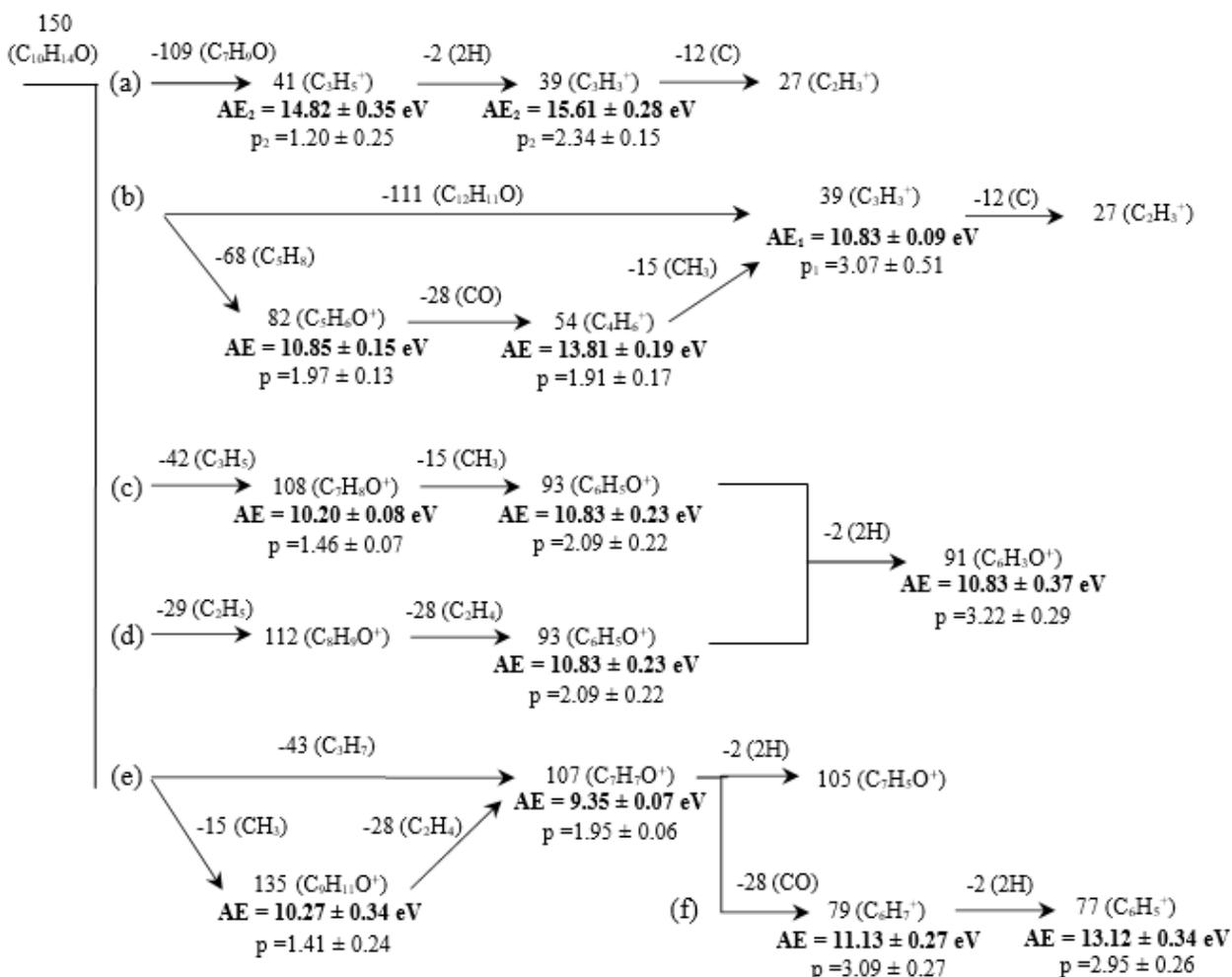


Figura 4.4. Mecanismos sugeridos das vias de fragmentação iônica da R-carvona, onde as Energias de Aparência (AEs) são encontradas através do ajuste de uma Lei de Wannier modificada às curvas de limiar de fragmentação iônica relevantes dos íons estudados em destaque.

Para o pico mais abundante em nosso espectro de massa, correspondendo à massa em 82 u.m.a. e atribuído à formação do cátion $C_5H_6O^+$ [26], encontramos um $AE = 10,85 \pm 0,15 \text{ eV}$ e um $p = 1,97 \pm 0,13$ (ver Figura 4.3). Este AE está em excelente concordância com o valor de $10,85 \pm 0,1 \text{ eV}$ encontrado por Wang *e cols.* [82] em sua investigação da fragmentação iônica da molécula de metacrilato de metila ($C_5H_8O_2$). Com base nos resultados de Wang *e cols.* [82], podemos inferir que nosso valor do $AE = 10,85 \pm 0,15 \text{ eV}$ está relacionado à perda sequencial de dois átomos de H do cátion $C_5H_8O^+$, conforme apontado anteriormente. Uma rota alternativa para a formação do cátion $C_5H_6O^+$ ($m = 82$ u.m.a.) é através da reação reversa de Diels-Alder. Isso é descrito no mecanismo da Figura 4.4b, onde encontramos um AE em torno de 13,81 eV associado à formação do cátion

$C_4H_6^+$. O alto valor de p encontrado ($1,97 \pm 0,13$) para a formação da espécie $C_5H_6O^+$ corrobora a possibilidade de mais de uma via de fragmentação levando à formação do cátion $C_5H_6O^+$ ($m = 82$ u.m.a.), como apontado anteriormente. Claramente, no entanto, estudos adicionais desses mecanismos são necessários para que uma atribuição mais quantitativa seja feita.

Para a produção do cátion $C_9H_{11}O^+$ ($m = 135$ u.m.a.), com $AE = 10,27 \pm 0,34$ eV como mostrado na Figura 4.3, encontramos nosso resultado em excelente concordância com o valor de 10,1 eV relatado por Bunau *et cols.* [24, 75]. Também encontramos para o cátion original (M^+) da R-carvona ($C_{10}H_{14}O^+$) uma $EI = 9,49 \pm 0,30$ eV, como é mostrado na Figura 4.3, que está em excelente concordância com a energia de ionização de 9,77 eV [24, 75], obtida pelo método de ionização por impacto de elétrons. Notamos, no entanto, que esses valores de EIs são mais elevados em valor em comparação com o valor de $8,7 \pm 0,05$ eV, obtido através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de limiar (TPES) relatada pela referência [25].

Alguns mecanismos estruturais moleculares para fragmentação iônica da R-carvona também são propostos na Figura 4.5. Nestes mecanismos, os cátions são produzidos a partir de uma quebra das ligações entre carbonos saturados e insaturados, com os AEs resultantes sendo muito semelhantes em valor. A Figura 4.5a mostra um mecanismo proposto por Castilho *et cols.* [26], e corroborado por nossos resultados de AE ($10,20 \pm 0,08$ eV para $C_7H_8O^+$ e $10,83 \pm 0,23$ eV para $C_6H_5O^+$), que são muito semelhantes. Nesta via, os fragmentos de R-carvona são produzidos pela quebra da fração isopropenil, formando o íon $C_7H_8O^+$ ($m = 108$ u.m.a.), seguido pela perda de um radical metil, produzindo o cátion $C_6H_5O^+$ ($m = 93$ u.m.a.).

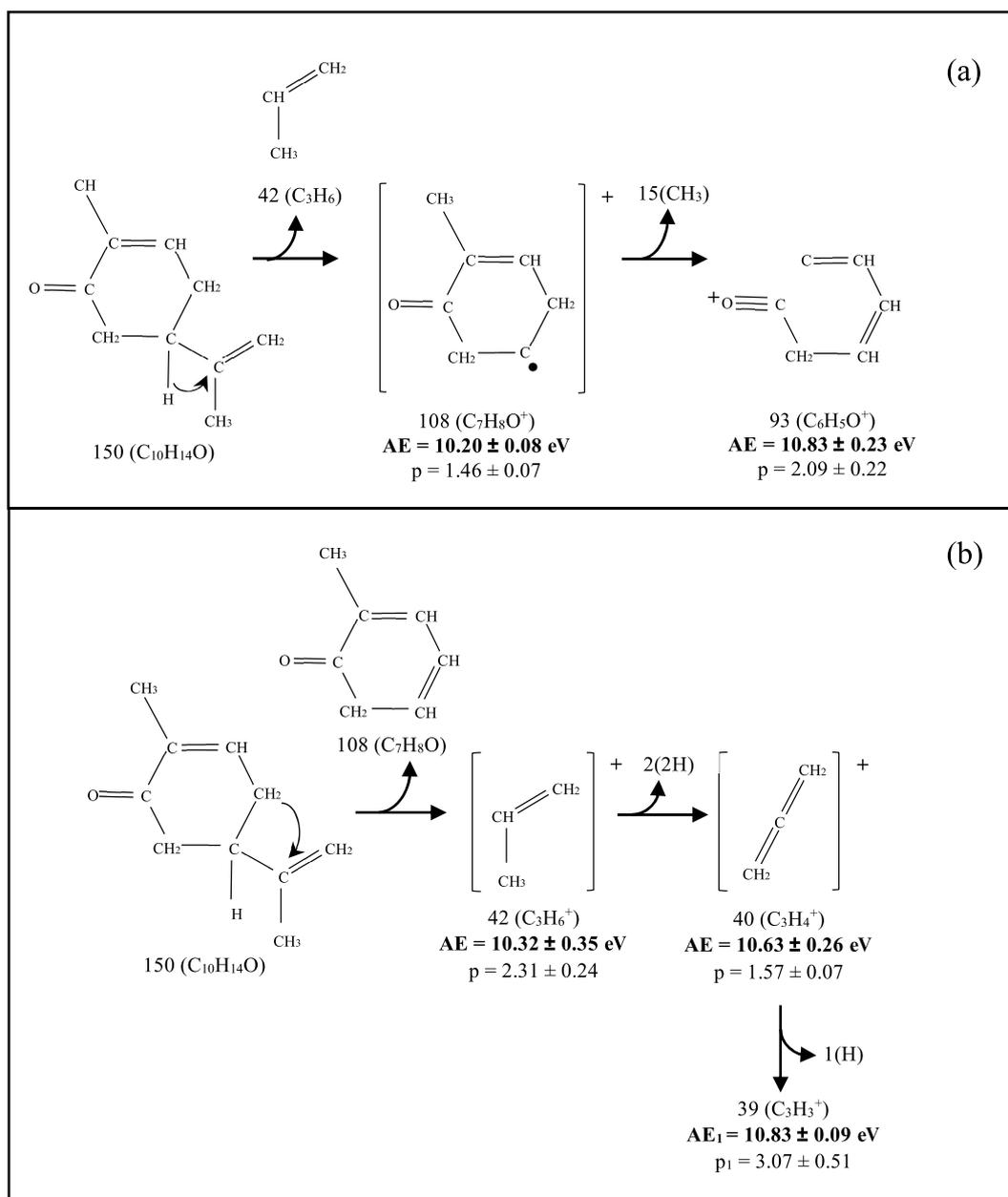


Figura 4.5. Sugestões de mecanismo estrutural molecular do processo de fragmentação da R-carvona e dos *Appearance Energies* (AEs) que encontramos através da Lei de Wannier estendida para as curvas de limiar de fragmentação iônica dos íons estudados.

A Figura 4.5b mostra uma via alternativa para a fragmentação iônica da R-carvona, em que a perda de uma porção C₇H₈O (m = 108 u.m.a.) é observada na primeira etapa. A perda desta porção de M resulta na formação do cátion isopropenil (C₃H₆⁺, m = 42 u.m.a.) com seu AE encontrado em 10,32 eV, que está muito próximo ao valor observado pelo mecanismo mostrado na Figura 4.5a. Isso sugere que ambos os

mecanismos de fragmentação da Figuras 4.5 (a) e (b) são plausíveis. O cátion resultante $C_3H_6^+$ perde subsequentemente dois átomos de H, produzindo o íon $C_3H_4^+$ ($m = 40$ u.m.a.) com um AE = 10,63 eV, que por sua vez perde outro átomo H para formar o cátion $C_3H_3^+$ ($m = 39$ u.m.a.). Os dois AEs encontrados para a formação do cátion $C_3H_3^+$ ($m = 39$ u.m.a.) estão associados a dois isômeros, como apontado anteriormente, o cátion propargil e o cátion ciclopropano. Esses isômeros possuem diferentes estabilidades, de acordo com o estudo teórico relatado por Hrouda *et cols.* [80], que concluíram que o cátion ciclopropano é mais estável que o isômero de cadeia aberta propargil.

4.5. Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs)

Os valores da Seção de Choque Ionização Parcial (SCIP) reflete a probabilidade de um fragmento iônico específico ser formado como resultado de uma colisão de elétrons com uma molécula. Essa medida permite entender melhor como uma molécula se comporta em seu processo de fragmentação, dependendo da energia de impacto do elétron incidente e pode elucidar a estabilidade do meio onde essas espécies estão presentes. O procedimento experimental utilizado para obtenção da SCIP para um fragmento catiônico específico, consiste na medida do sinal para sua formação em função da energia de impacto do elétron. Isso significa que na aquisição de dados das SCIP, fixamos a massa do cátion selecionado pelo analisador quadrupolo e realizamos a varredura contínua da energia de impacto do elétron, que neste trabalho foi na faixa de 8 - 100 eV.

Setenta e oito distribuições de SCIPs foram produzidas neste trabalho, correspondendo aos fragmentos catiônicos formados com maiores intensidades, registrados em nosso espectro de massa de R-carvona, conforme descrito na Seção 4.3. Estas 78 SCIPs da R-carvona, mostradas nas Figuras 4.6 – 4.8 e listadas na Tabela 4.4, foram obtidas subtraindo inicialmente o sinal de fundo dos respectivos sinais medidos e subsequentemente calculando a média aritmética de 10 a 30 ciclos de medidas. A variação no número de ciclos registrados para cada cátion está relacionada às suas diferentes abundâncias, uma vez que alguns deles não exigiram um grande número de ciclos de aquisição para produzir as curvas de SCIPs com boa estatística.

A escala absoluta das SCIPs foi determinada por meio de um procedimento de normalização de ponto único. Neste procedimento, as SCIPs relativas foram inicialmente internormalizadas com base nas abundâncias dos fragmentos iônicos observados no EM, registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV. Posteriormente, as escalas absolutas das SCIPs foram obtidas de uma renormalização global, utilizando o fator de normalização encontrado na normalização das SCITs, conforme foi apresentado na seção 2.8.2, e será detalhado na próxima seção.

Nas Figuras 4.6 - 4.8, podemos observar claramente as diferentes formas das SCIPs, para os vários fragmentos da R-carvona, em suas respectivas escalas de intensidade. Verifica-se que nos painéis (a) e (c) da Figura 4.6, os fragmentos que contêm maiores magnitudes das SCIPs, que são: H_2O^+ ($m = 18$ u.m.a.), C_3H_3^+ ($m = 39$ u.m.a.), C_3H_5^+ ($m = 41$ u.m.a.), C_4H_6^+ ($m = 54$ u.m.a.) e $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$ ($m = 82$ u.m.a.). O maior valor de seção de choque entre esses cátions corresponde ao fragmento $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$ ($m = 82$ u.m.a.), o que é esperado, dado que este cátion corresponde ao pico de base (mais intenso) do EM da R-carvona na energia de impacto de 70 eV. Os altos valores para as SCIPs registrados para H_2O^+ ($m = 18$ u.m.a.) também são esperados, devido ao seu grande sinal registrado no EM da R-carvona, onde além do sinal devido à desidratação da R-carvona, há uma forte contribuição da água adsorvida na amostra de R-carvona. Este ponto foi discutido com mais detalhes em na seção 4.3. A Figura 4.7 mostra as SCIPs que possuem magnitudes intermediárias de seção de choque e servem para reforçar os diferentes tipos de distribuições (perfis da SCIPs) observamos neste estudo. Nas janelas (b) e (c) da Figura 4.8, observamos os fragmentos com menores intensidades de SCIPs, que correspondem à formação dos cátions, na ordem decrescente das intensidades, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ ($m = 73$ u.m.a.), C_2^+ ($m = 24$ u.m.a.) e CH_5O^+ ($m = 33$ u.m.a.). Nas seções 4.3 e 4.4, as possíveis vias de fragmentação iônica que podem produzir esses cátions também foram discutidas.

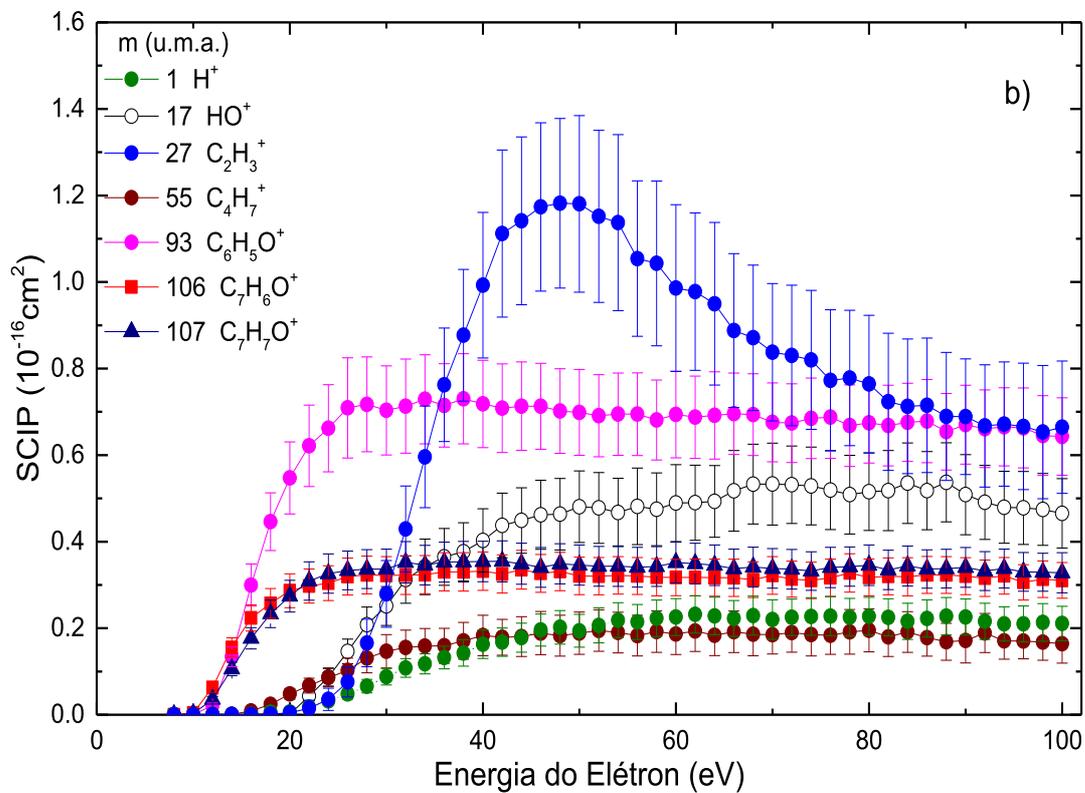
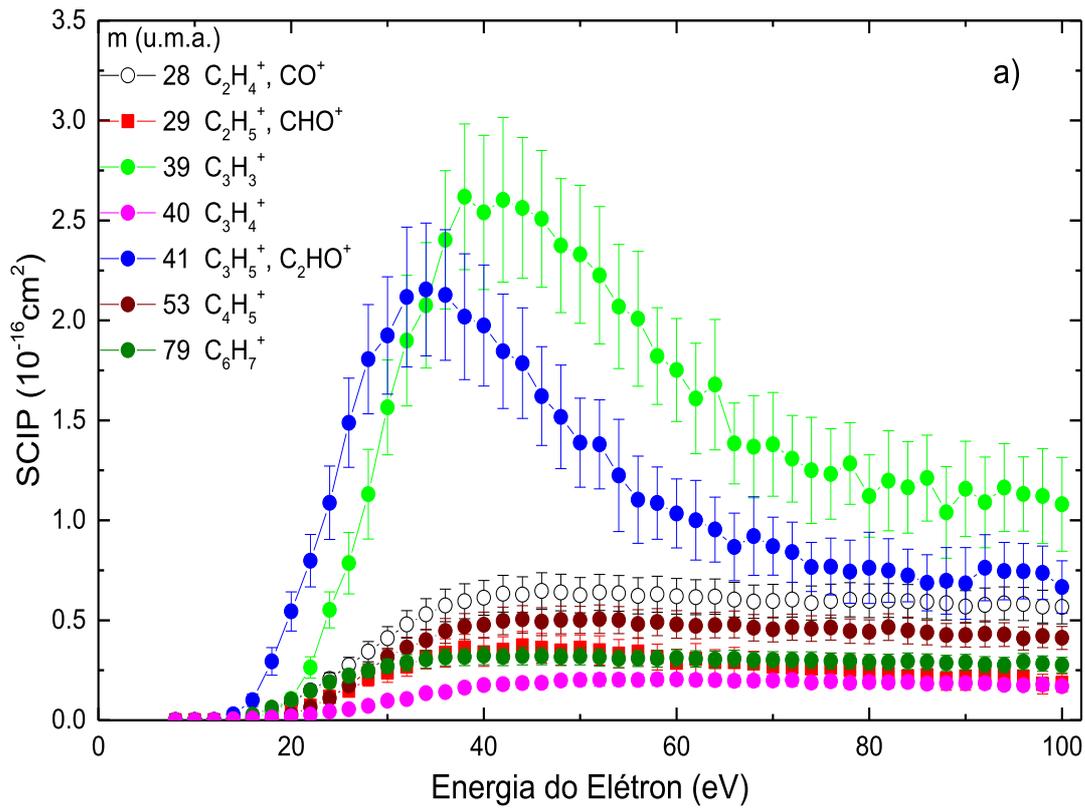


Figura 4.6 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

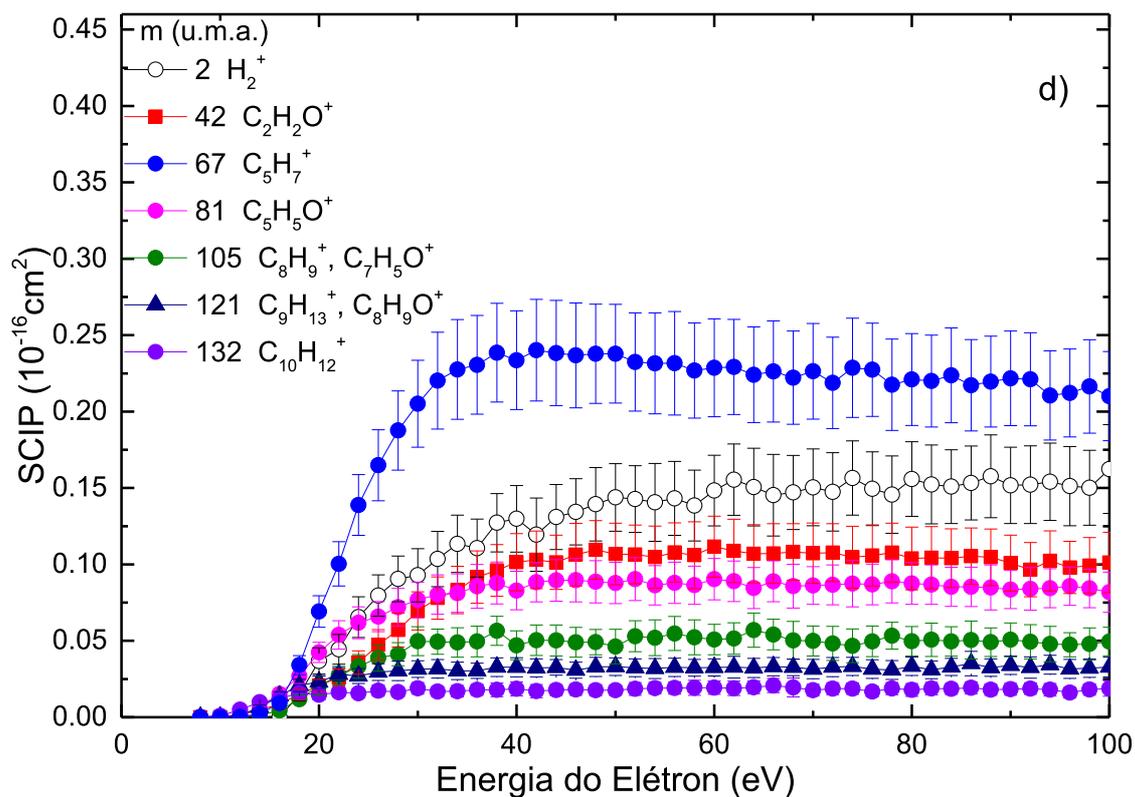
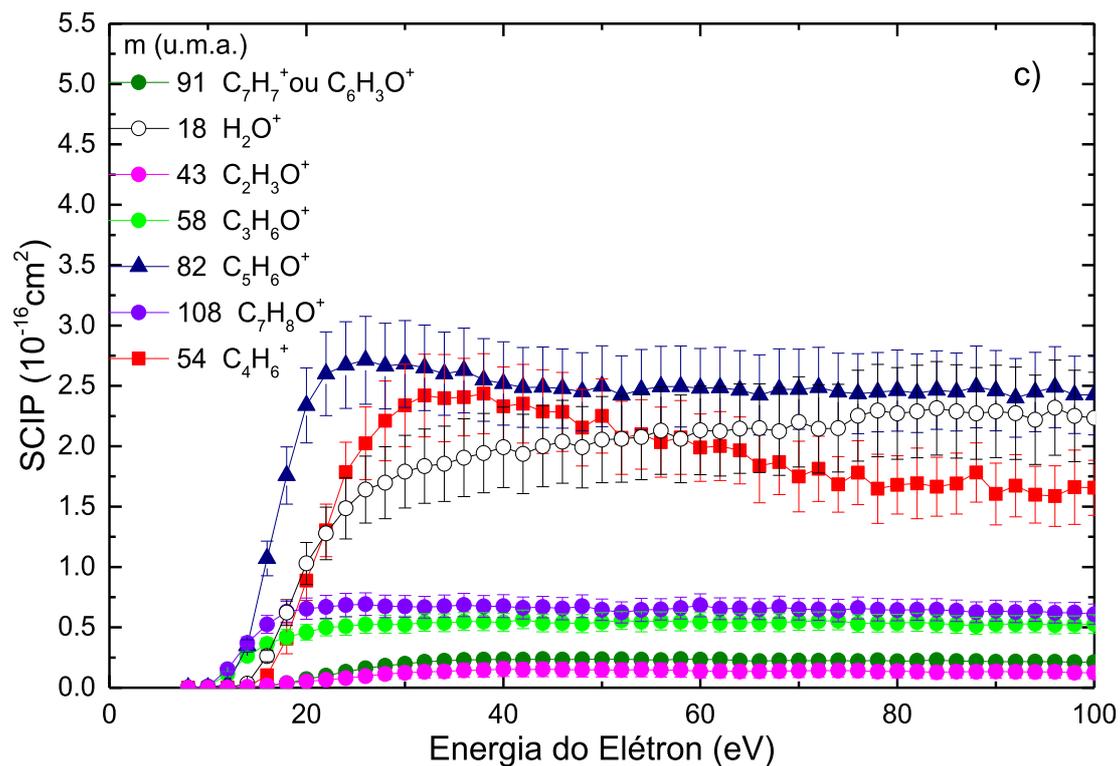


Figura 4.6 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

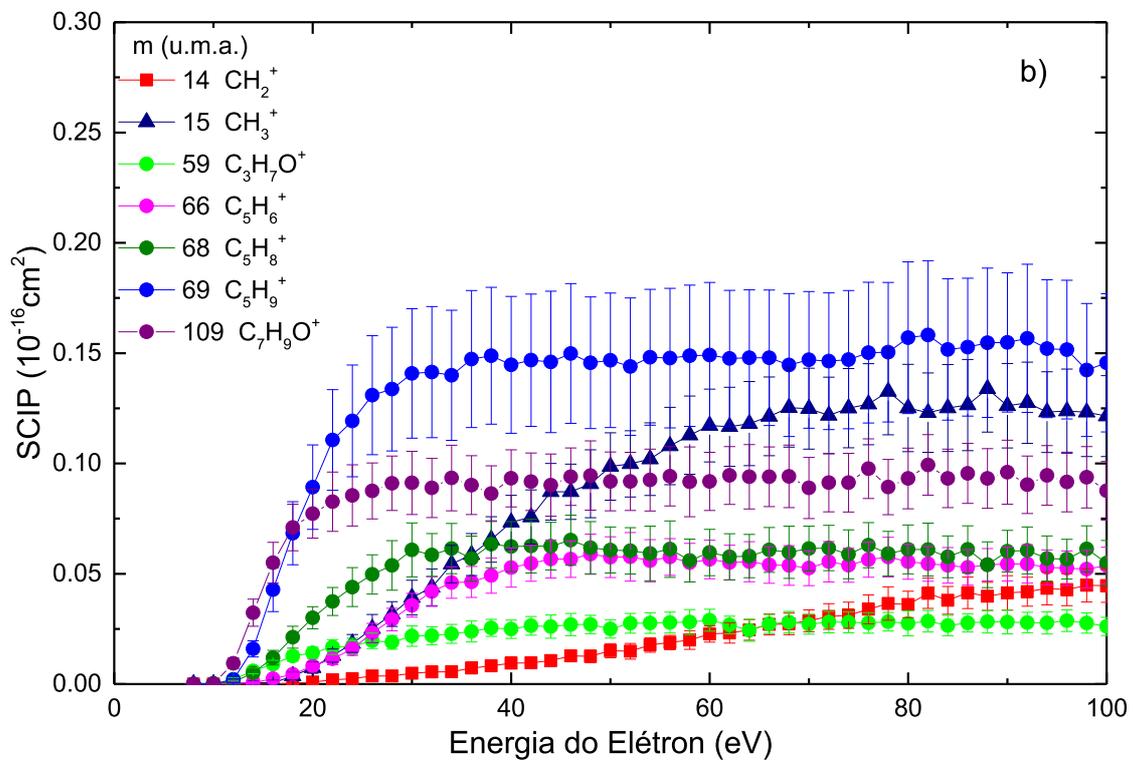
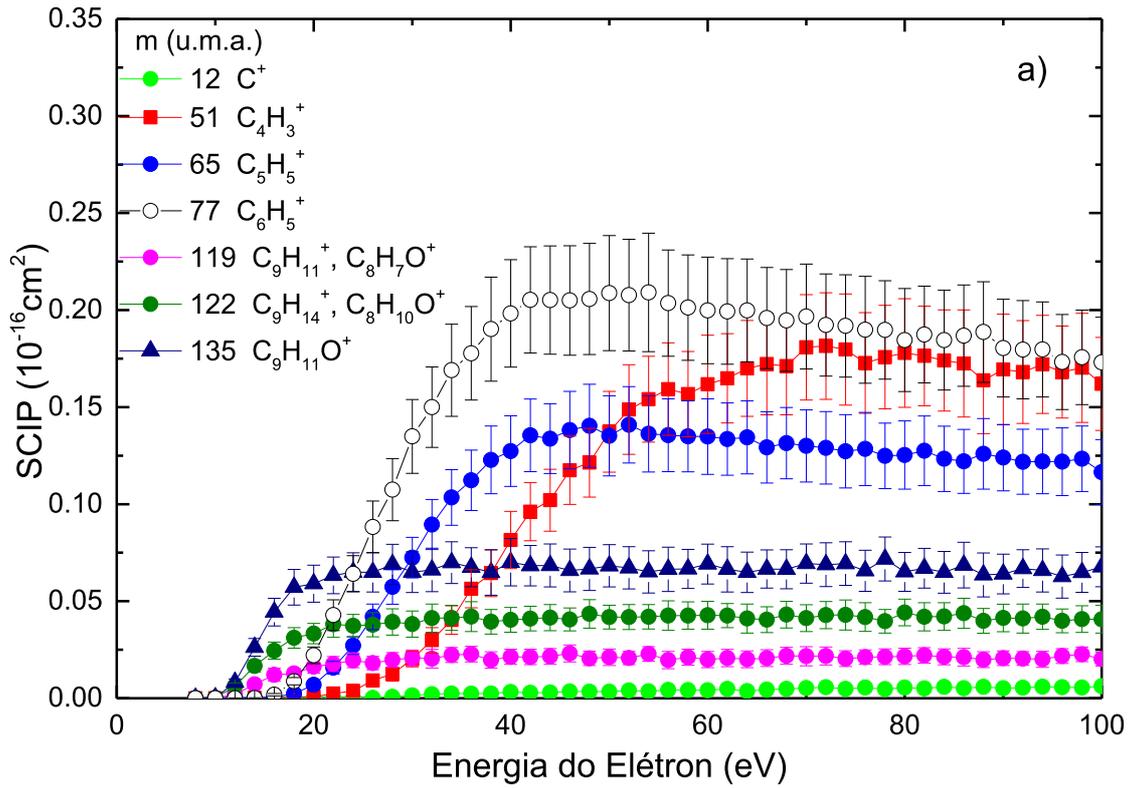


Figura 4.7 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

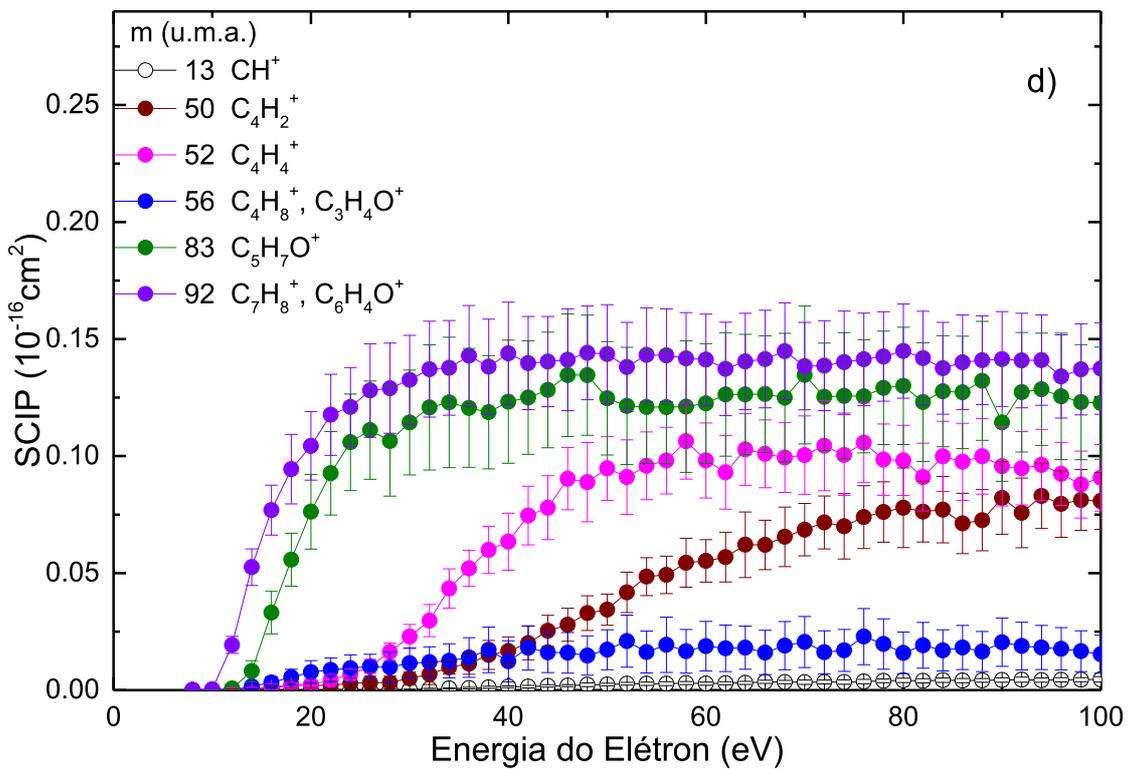
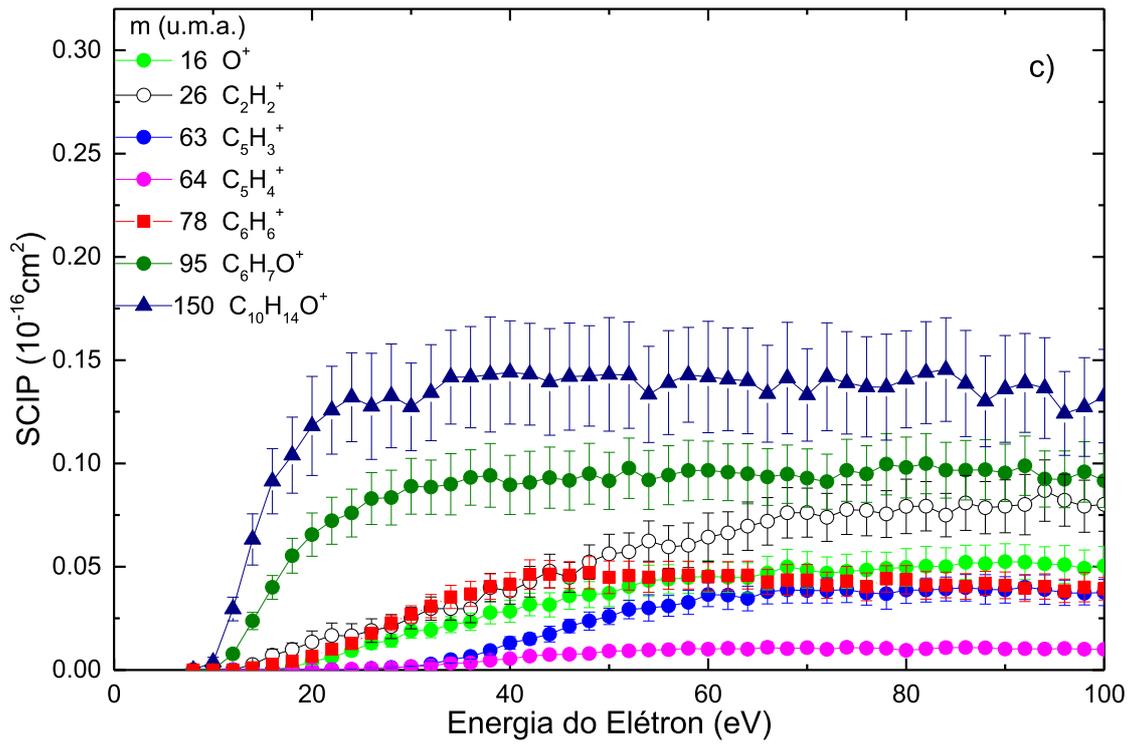


Figura 4.7 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

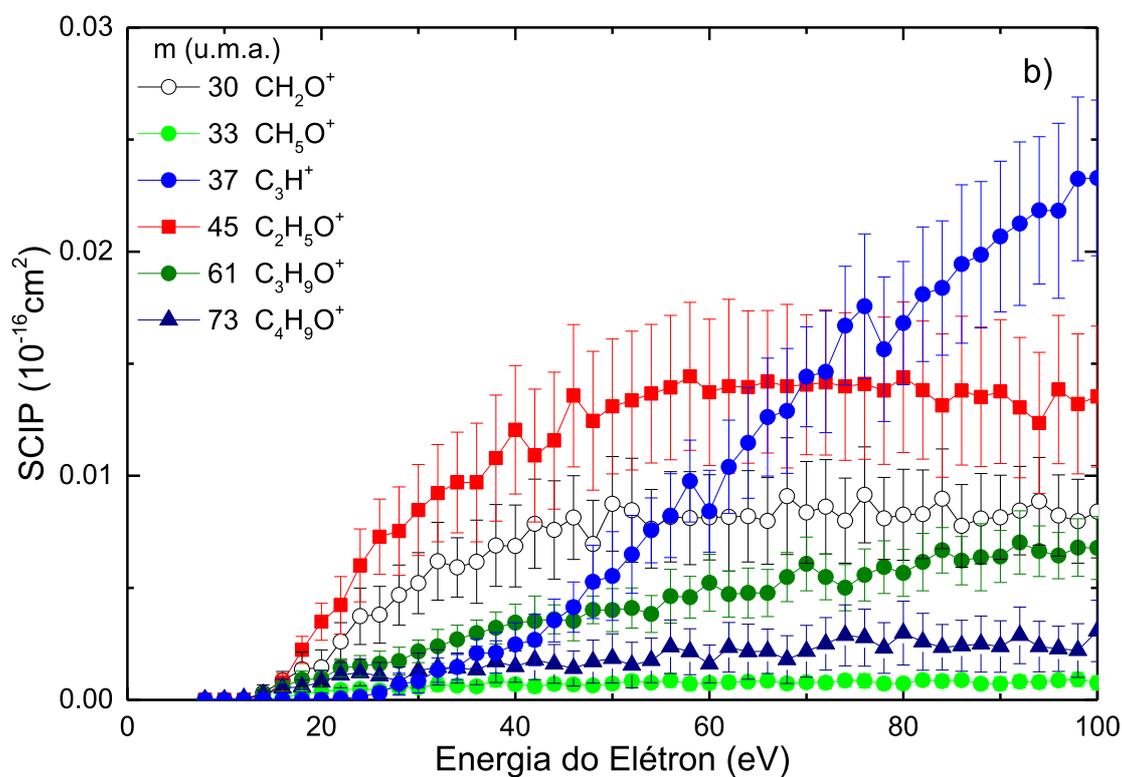
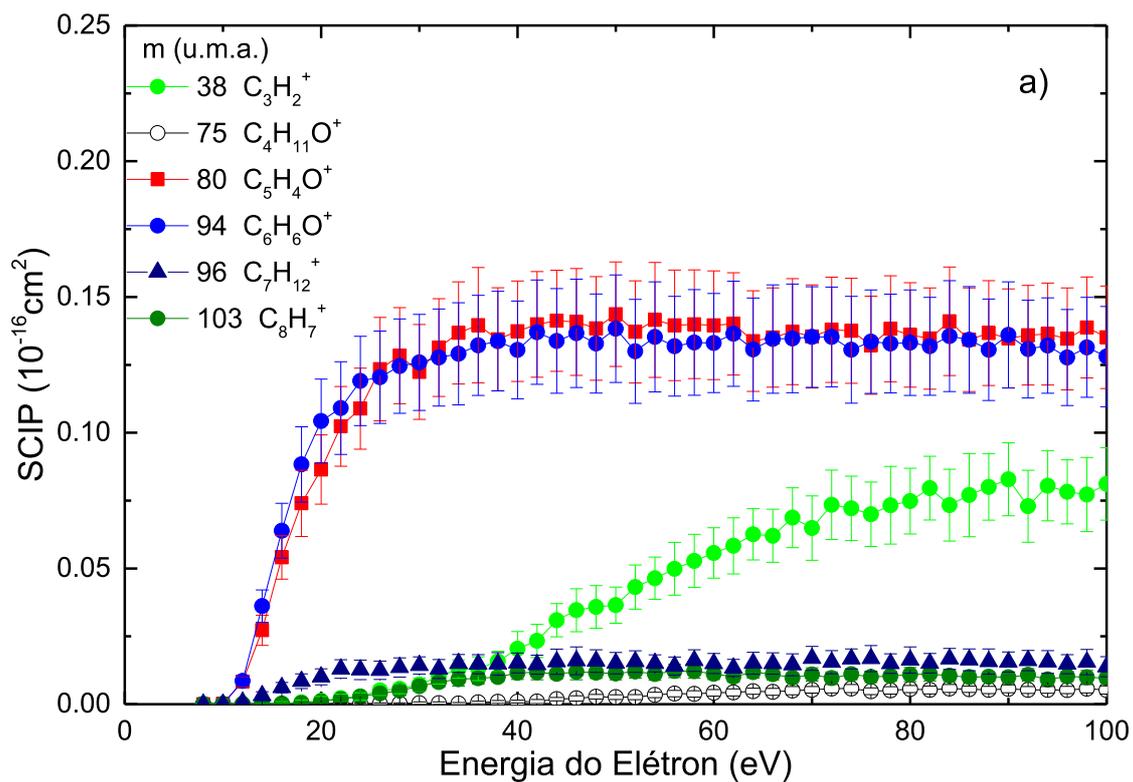


Figura 4.8 a) e b): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

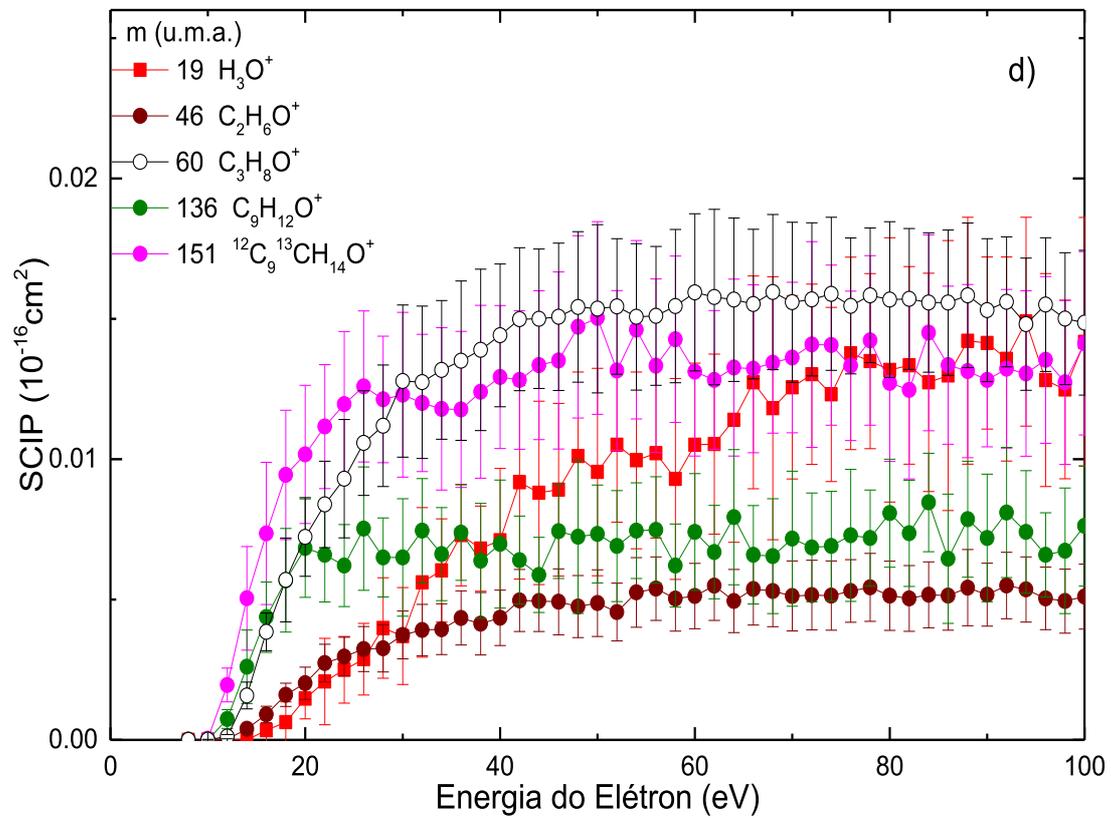
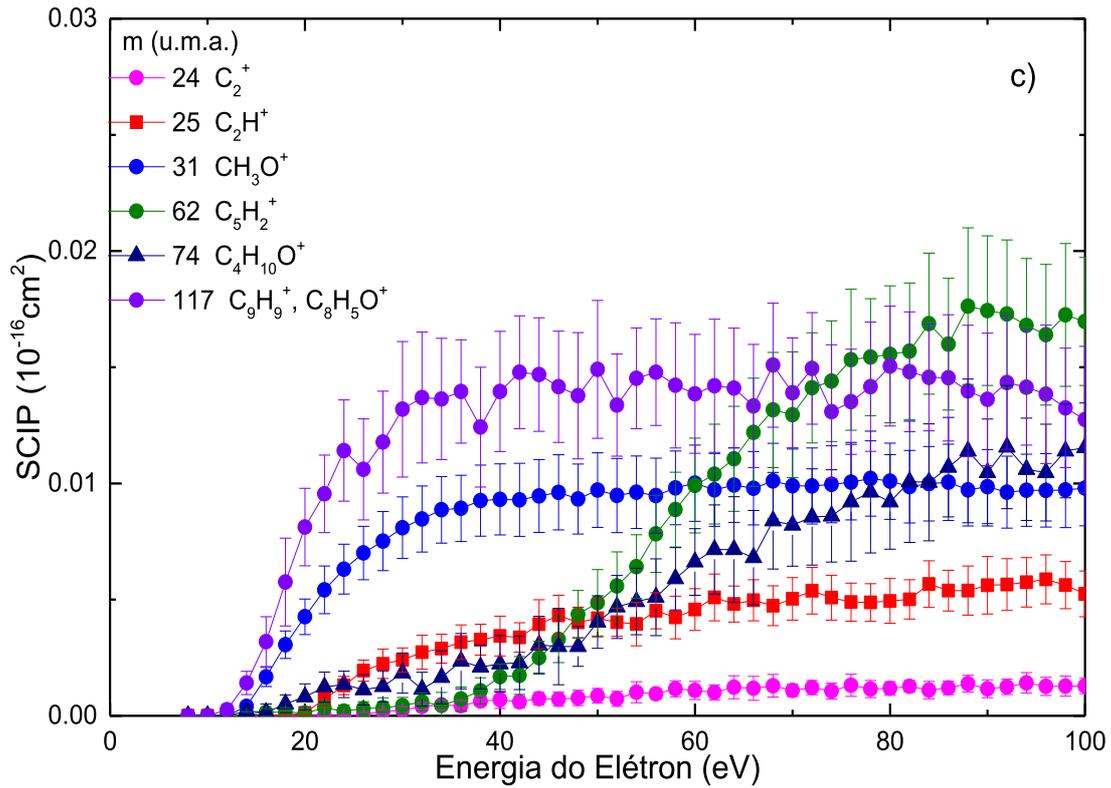


Figura 4.8 c) e d): Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIPs) absolutas para cátions formados pela fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona.

Ao analisar o comportamento geral das distribuições das SCIPs nas Figuras 4.6 – 4.8, pode-se observar basicamente três tipos de perfis dentro da faixa de energia de 8 - 100 eV, que estão ilustrados na Figura 4.9. O primeiro perfil, mostrado na Figura 4.9a, corresponde a um rápido crescimento na produção dos cátions até algum valor máximo, seguido por uma queda relativamente leve em magnitude, formando um platô, sugerindo que eles são produzidos por meio de mecanismos cujos canais de reações são abertos para energias bem definidas. Este comportamento foi observado para a maioria dos cátions formados na interação de elétrons com a R-Carvona, a saber, para 59 SCIPs registradas, correspondentes às massas 1 u.m.a. (H^+), 2 u.m.a. (H_2^+), 15 u.m.a. (CH_3^+), 16 u.m.a. (O^+), 17 u.m.a. (HO^+), 18 u.m.a. (H_2O^+), 28 u.m.a. ($C_2H_4^+$, CO^+), 30 u.m.a. (CH_2O^+), 31 u.m.a. (CH_3O^+), 40 u.m.a. ($C_3H_4^+$), 42 u.m.a. ($C_2H_2O^+$), 43 u.m.a. ($C_2H_3O^+$), 45 u.m.a. ($C_2H_5O^+$), 46 u.m.a. ($C_2H_6O^+$), 51 u.m.a. ($C_4H_3^+$), 52 u.m.a. ($C_4H_4^+$), 53 u.m.a. ($C_4H_5^+$), 55 u.m.a. ($C_4H_7^+$), 56 u.m.a. ($C_4H_8^+$, $C_3H_4O^+$), 58 u.m.a. ($C_3H_6O^+$), 59 u.m.a. ($C_3H_7O^+$), 60 u.m.a. ($C_3H_8O^+$), 63 u.m.a. ($C_5H_3^+$), 64 u.m.a. ($C_5H_4^+$), 65 u.m.a. ($C_5H_5^+$), 66 u.m.a. ($C_5H_6^+$), 67 u.m.a. ($C_5H_7^+$), 68 u.m.a. ($C_5H_8^+$), 69 u.m.a. ($C_5H_9^+$), 75 u.m.a. ($C_4H_{11}O^+$), 77 u.m.a. ($C_6H_5^+$), 78 u.m.a. ($C_6H_6^+$), 79 u.m.a. ($C_6H_7^+$), 80 u.m.a. ($C_5H_4O^+$), 81 u.m.a. ($C_5H_5O^+$), 82 u.m.a. ($C_5H_6O^+$), 83 u.m.a. ($C_5H_7O^+$), 91 u.m.a. ($C_7H_7^+$ ou $C_6H_3O^+$), 92 u.m.a. ($C_7H_8^+$ ou $C_6H_4O^+$), 93 u.m.a. ($C_6H_5O^+$), 94 u.m.a. ($C_6H_6O^+$), 95 u.m.a. ($C_6H_7O^+$), 96 u.m.a. ($C_7H_{12}^+$), 103 u.m.a. ($C_8H_7^+$), 105 u.m.a. ($C_8H_9^+$, $C_7H_5O^+$), 106 u.m.a. ($C_7H_6O^+$), 107 u.m.a. ($C_7H_7O^+$), 108 u.m.a. ($C_7H_8O^+$), 109 u.m.a. ($C_7H_9O^+$), 117 u.m.a. ($C_9H_9^+$, $C_8H_5O^+$), 119 u.m.a. ($C_9H_{11}^+$, $C_8H_7O^+$), 121 u.m.a. ($C_9H_{13}^+$, $C_8H_9O^+$), 122 u.m.a. ($C_9H_{14}^+$, $C_8H_{10}O^+$), 132 u.m.a. ($C_{10}H_{12}^+$), 135 u.m.a. ($C_9H_{11}O^+$), 136 u.m.a. ($C_9H_{12}O^+$), 150 u.m.a. ($C_{10}H_{14}O^+$) e 151 u.m.a. ($^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$). Essas curvas das SCIPs apresentam a fragmentação iônica com valores máximos de seção de choque na faixa de 25 eV a 70 eV.

No segundo comportamento, observado na Figura 4.9b, há também um aumento na intensidade dos cátions formados, embora aqui não seja tão pronunciado quanto os observados na Figura 4.9a. Neste caso, depois de atingido o valor máximo para a produção do cátion, observa-se um decréscimo acentuado em sua intensidade, para valores inferiores a 70% do máximo registrado. Aqui a fragmentação iônica corresponde aos cátions cujos valores máximos de SCIPs estão entre 30 eV e 50 eV. Este comportamento é observado para os cátions com massas de 27 u.m.a. ($C_2H_3^+$), 39 u.m.a.

($C_3H_3^+$), 41 u.m.a. ($C_3H_5^+$, C_2HO^+) e 54 u.m.a. ($C_4H_6^+$), podendo estar associado aos cátions produzidos por meio de fragmentações iônicas, envolvendo mecanismos diferentes, que posteriormente se fragmentam em cátions menores. Por exemplo, como foi discutido nas seções 4.3 e 4.4, o cátion de massa 39 u.m.a., produzido devido à formação de dois isômeros de $C_3H_3^+$, apresenta dois diferentes valores de energia de aparecimento de $10,83 \pm 0,09$ eV e $15,61 \pm 0,28$ eV. Isso ilustra nossa proposta de que o cátion pode ser formado por diferentes mecanismos, posteriormente fragmentando-se em cátions menores. Por outro lado, alguns dos cátions apresentam distribuições SCIPs que mostram um aumento na produção de cátions sem um valor máximo bem estabelecido na faixa de energia do elétron incidente de 8 a 100 eV. Isso corresponde ao terceiro tipo de comportamento mostrado na Figura 4.9c. Neste grupo, encontra-se a produção dos cátions H_3O^+ (m = 19 u.m.a.), $C_3H_9O^+$ (m = 61 u.m.a.), $C_4H_9O^+$ (m = 73 u.m.a.) e $C_4H_{10}O^+$ (m = 74 u.m.a.), em que a carga positiva é mantida no oxigênio. Os cátions C^+ (m = 12 u.m.a.), CH^+ (m = 13 u.m.a.), CH_2^+ (m = 14 u.m.a.), C_2^+ (m = 24 u.m.a.), C_2H^+ (m = 25 u.m.a.), $C_2H_2^+$ (m = 26 u.m.a.), C_3H^+ (m = 37 u.m.a.), $C_3H_2^+$ (m = 38 u.m.a.), $C_4H_2^+$ (m = 50 u.m.a.) e $C_5H_2^+$ (m = 62 u.m.a.) também pertencem a este grupo. Embora esses fragmentos apresentem um aumento em sua taxa de produção ao longo da faixa de energia estudada, suas SCIP são muito baixas em magnitude quando comparados ao pico base (m = 82 u.m.a.). Na verdade, seus valores de intensidade máxima correspondem apenas a menos de 4% do pico base.

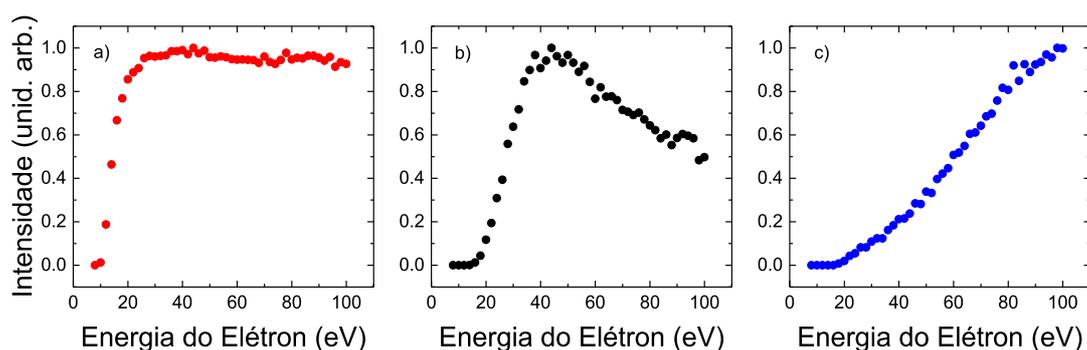


Figura 4.9. Um resumo das distribuições típicas observadas nos perfis das seções de choque de ionização parciais (SCIP) da R-carvona.

Na Figura 4.10, quatro conjuntos de SCIPs (a-d) são mostrados, onde os cátions em cada caso são formados por meio de um único mecanismo de fragmentação iônica a partir de R-carvona. Esta proposta foi apresentada anteriormente nas seções 4.3 e 4.4. No mecanismo associado com (Figura 4.10a), o cátion $C_3H_5^+$ (41 u.m.a.) é produzido através da perda da fração C_7H_9O ($m = 109$ u.m.a.) da R-carvona, que subsequentemente perde dois átomos de H na formação de $C_3H_3^+$ (39 u.m.a.), que por sua vez perde um átomo de C resultando no cátion $C_2H_3^+$ (27 u.m.a.). Na Figura 4.10b, fragmentos de R-carvona devido à quebra da fração isopropenil (C_3H_5), e assim, formam o cátion $C_7H_8O^+$ ($m = 108$ u.m.a.), seguido pela perda de um radical metil, produzindo o $C_6H_5O^+$ ($m = 93$ u.m.a.) cátion, que perde 2 átomos de H formando o cátion $C_6H_3O^+$ ($m = 91$ u.m.a.). Na Figura 4.10c, a R-carvona fragmenta-se inicialmente perdendo uma fração C_3H_7 , formando o íon $C_7H_7O^+$ ($m = 107$ u.m.a.), seguido pela perda de 2 átomos de H, produzindo o cátion $C_7H_5O^+$ ($m = 105$ u.m.a.). Finalmente, o mecanismo relacionado à Figura 4.10d consiste na produção do cátion $C_9H_{11}O^+$ ($m = 135$ u.m.a.) através da perda de um radical metil da R-carvona, que posteriormente perde uma fração C_2H_4 , formando o cátion $C_7H_7O^+$ ($m = 117$ u.m.a.). Este cátion perde uma molécula de CO, produzindo o cátion $C_6H_7^+$ ($m = 79$ u.m.a.), que finalmente perde dois átomos de H, formando o cátion $C_6H_5^+$ ($m = 77$ u.m.a.). O ponto mais importante a se notar aqui é, além do fato de que os cátions em cada painel da Figura 4.10 foram produzidos por um único mecanismo de fragmentação com valores de AE semelhantes, eles também possuem SCIPs com o mesmo perfil. Esta última observação corrobora fortemente com os mecanismos sugeridos para as fragmentações da R-carvona que propusemos anteriormente na seção 4.4.

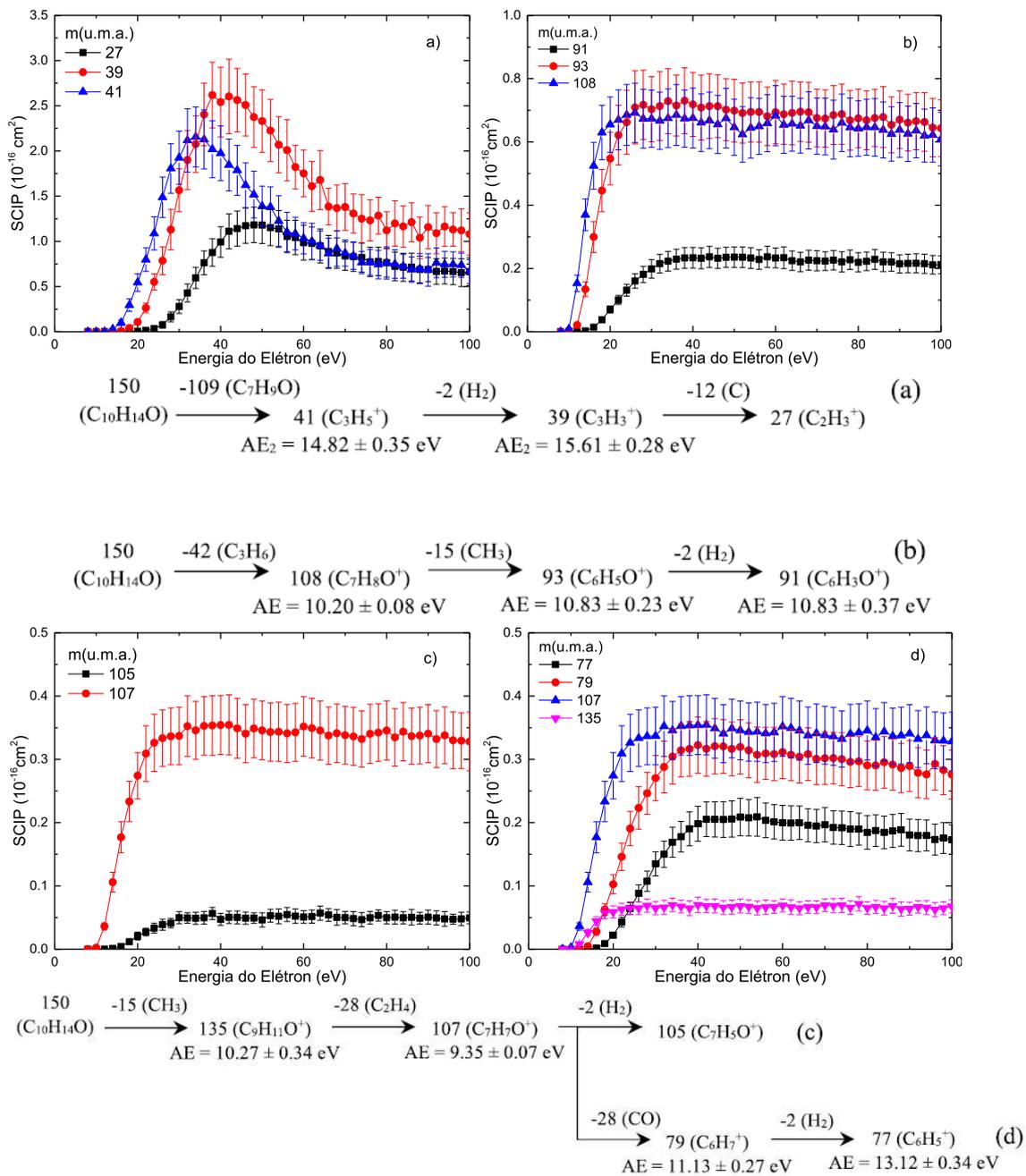


Figura 4.10. Seleção de nossas SCIPs para cátions formados na fragmentação de R-carvona. Destaca-se o fato que, cátions produzidos por um único mecanismo de fragmentação, mostrados em cada janela, possuem valores de AE semelhantes e SCIP com o mesmo perfil.

Tabela 4.4. Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) para fragmentação iônica por impacto de elétrons da R-carvona. As atribuições de pico provisórias estão em *itálico>*. A incerteza geral nos dados fornecidos abaixo, incluem a incerteza nas medidas das SCIPs e o erro na normalização para o valor absoluto das SCITs. As incertezas gerais das SCIPs são apresentadas entre parênteses e as unidades de massa de cada fragmento estão em u.m.a..

Energia do Elétron (eV)	1 H⁺ (19%)	2 H₂⁺ (16%)	12 C⁺ (30%)	13 CH⁺ (26%)	14 CH₂⁺ (19%)	15 CH₃⁺ (15%)	16 O⁺ (17%)	17 HO⁺ (17%)	18 H₂O⁺ (17%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0.00010	0	0	0	0	0.00008	0	0	0.00007
14	0.00003	0	0	0	0	0.00067	0.00009	0	0.03345
16	0.00101	0	0	0	0	0.00054	0.00029	0.00032	0.26232
18	0.00574	0.01486	0	0.00001	0.00037	0.00370	0.00137	0.00148	0.62235
20	0.00604	0.03685	0	0.00001	0.00089	0.00743	0.00397	0.00154	1.02927
22	0.01782	0.04447	0	0.00005	0.00194	0.01292	0.00618	0.04301	1.27802
24	0.03207	0.06547	0	0.00008	0.00246	0.01840	0.00935	0.08718	1.48523
26	0.04793	0.07961	0.00017	0.00017	0.00368	0.02516	0.01292	0.14640	1.64107
28	0.06604	0.09052	0.00070	0.00012	0.00368	0.03174	0.01427	0.20809	1.69828
30	0.08773	0.09290	0.00146	0.00025	0.00486	0.03923	0.01893	0.25139	1.78974
32	0.10816	0.10357	0.00207	0.00048	0.00553	0.04385	0.01935	0.31217	1.83458
34	0.11775	0.11347	0.00247	0.00072	0.00554	0.05437	0.02197	0.34189	1.85463
36	0.13204	0.11066	0.00232	0.00086	0.00725	0.05870	0.02334	0.36490	1.90504
38	0.14259	0.12728	0.00247	0.00119	0.00822	0.06556	0.02772	0.37639	1.94296
40	0.16296	0.12985	0.00321	0.00148	0.00946	0.07330	0.02843	0.40276	1.99114
42	0.16791	0.11952	0.00282	0.00148	0.00961	0.07573	0.03171	0.43735	1.93661
44	0.17807	0.13099	0.00295	0.00177	0.01064	0.08715	0.03155	0.44904	2.00081
46	0.19576	0.13442	0.00352	0.00195	0.01275	0.08714	0.03582	0.46195	2.03712
48	0.20209	0.13937	0.00341	0.00232	0.01260	0.09078	0.03649	0.46350	1.99200
50	0.19408	0.14385	0.00345	0.00241	0.01514	0.09861	0.03711	0.48071	2.05458
52	0.20650	0.14275	0.00404	0.00273	0.01487	0.09984	0.04046	0.47794	2.06046
54	0.21823	0.14061	0.00358	0.00273	0.01774	0.10197	0.04328	0.46741	2.07653
56	0.21453	0.14318	0.00426	0.00276	0.01886	0.10793	0.04391	0.48156	2.12861
58	0.22287	0.13852	0.00421	0.00304	0.01997	0.11283	0.04475	0.47476	2.06148
60	0.22573	0.14832	0.00413	0.00280	0.02270	0.11720	0.04540	0.48916	2.13229
62	0.23206	0.15547	0.00478	0.00293	0.02318	0.11665	0.04484	0.49000	2.12395
64	0.22820	0.15061	0.00371	0.00310	0.02456	0.11805	0.04463	0.49308	2.14602
66	0.22253	0.14532	0.00445	0.00355	0.02705	0.12134	0.04696	0.51753	2.14978
68	0.22909	0.14709	0.00485	0.00345	0.02730	0.12531	0.04991	0.53285	2.12286

70	0.22013	0.15042	0.00526	0.00340	0.02871	0.12483	0.04847	0.53314	2.20165
72	0.22519	0.14752	0.00568	0.00349	0.03064	0.12179	0.04688	0.53157	2.14382
74	0.22723	0.15651	0.00478	0.00347	0.03119	0.12505	0.04780	0.52850	2.15018
76	0.22797	0.14952	0.00553	0.00370	0.03388	0.12685	0.04837	0.51912	2.25281
78	0.22554	0.14571	0.00470	0.00398	0.03653	0.13263	0.04918	0.50860	2.29519
80	0.22763	0.15590	0.00552	0.00416	0.03610	0.12513	0.04970	0.51548	2.27187
82	0.22500	0.15232	0.00511	0.00399	0.04114	0.12302	0.05021	0.51792	2.28821
84	0.21592	0.15090	0.00588	0.00424	0.03796	0.12513	0.04997	0.53508	2.31426
86	0.22247	0.15332	0.00515	0.00407	0.04137	0.12647	0.05212	0.51798	2.28807
88	0.22766	0.15766	0.00583	0.00417	0.03978	0.13386	0.05150	0.53712	2.27144
90	0.22587	0.15175	0.00520	0.00431	0.04132	0.12613	0.05242	0.50861	2.28808
92	0.21577	0.15218	0.00542	0.00445	0.04184	0.12750	0.05220	0.49074	2.27358
94	0.20993	0.15409	0.00592	0.00428	0.04337	0.12327	0.05138	0.47947	2.21857
96	0.20996	0.15123	0.00570	0.00442	0.04278	0.12374	0.05099	0.47790	2.31931
98	0.21340	0.15013	0.00555	0.00448	0.04474	0.12319	0.04922	0.47454	2.25121
100	0.21085	0.16242	0.00618	0.00458	0.04464	0.12145	0.05037	0.46536	2.23377

Energia do Elétron (eV)	19 H_3O^+ (30%)	24 C_2^+ (35%)	25 C_2H^+ (19%)	26 C_2H_2^+ (16%)	27 C_2H_3^+ (19%)	28 C_2H_4^+ , CO^+ (14%)	29 C_2H_5^+ , CHO^+ (23%)	30 CH_2O^+ (24%)	31 CH_3O^+ (16%)	33 CH_5O^+ (33%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0.00004	0.00019	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0.00017	0.00058	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0.00259	0.00097	0.00061	0.00019	0.00031	0.00040	0.00003
16	0.00034	0	0	0.00712	0.00001	0.01491	0.00470	0.00085	0.00167	0.00011
18	0.00063	0	0.00001	0.00992	0.00140	0.04595	0.01636	0.00136	0.00306	0.00026
20	0.00147	0	0.00013	0.01348	0.00450	0.08952	0.04381	0.00145	0.00426	0.00037
22	0.00208	0.00001	0.00071	0.01670	0.01511	0.14885	0.07258	0.00260	0.00542	0.00045
24	0.00250	0.00001	0.00130	0.01653	0.03559	0.20574	0.11564	0.00373	0.00631	0.00049
26	0.00287	0.00007	0.00194	0.01907	0.07574	0.27465	0.14723	0.00380	0.00701	0.00043
28	0.00399	0.00018	0.00224	0.02107	0.16592	0.34330	0.20910	0.00468	0.00752	0.00055
30	0.00370	0.00024	0.00240	0.02509	0.27912	0.41070	0.23862	0.00521	0.00810	0.00056
32	0.00561	0.00040	0.00274	0.02971	0.42907	0.47974	0.26852	0.00619	0.00847	0.00068
34	0.00604	0.00047	0.00289	0.02967	0.59594	0.53020	0.31685	0.00591	0.00887	0.00064

36	0.00729	0.00043	0.00316	0.02958	0.76246	0.57441	0.33659	0.00616	0.00893	0.00061
38	0.00681	0.00063	0.00328	0.03988	0.87687	0.59552	0.36235	0.00689	0.00926	0.00089
40	0.00711	0.00069	0.00343	0.03819	0.99260	0.61259	0.33979	0.00687	0.00931	0.00069
42	0.00918	0.00060	0.00337	0.04272	1.11186	0.63310	0.35257	0.00786	0.00929	0.00060
44	0.00880	0.00074	0.00394	0.04789	1.14138	0.62818	0.37457	0.00758	0.00946	0.00071
46	0.00891	0.00072	0.00432	0.04484	1.17349	0.64644	0.36028	0.00813	0.00962	0.00069
48	0.01011	0.00077	0.00402	0.05226	1.18207	0.63923	0.34900	0.00696	0.00933	0.00065
50	0.00954	0.00086	0.00420	0.05624	1.18054	0.62538	0.36216	0.00875	0.00971	0.00073
52	0.01051	0.00073	0.00402	0.05722	1.15175	0.63969	0.34919	0.00846	0.00948	0.00084
54	0.00996	0.00101	0.00395	0.06243	1.13725	0.63453	0.33320	0.00764	0.00962	0.00076
56	0.01021	0.00094	0.00452	0.05955	1.05402	0.62237	0.34355	0.00817	0.00947	0.00087
58	0.00930	0.00116	0.00423	0.06040	1.04298	0.63048	0.31609	0.00811	0.00981	0.00072
60	0.01051	0.00109	0.00457	0.06434	0.98594	0.61988	0.28714	0.00815	0.01001	0.00075
62	0.01054	0.00100	0.00509	0.06633	0.97776	0.61576	0.30669	0.00817	0.00972	0.00079
64	0.01140	0.00123	0.00481	0.06960	0.94974	0.61840	0.29052	0.00819	0.00993	0.00081
66	0.01274	0.00118	0.00497	0.07197	0.88778	0.60317	0.29108	0.00798	0.00979	0.00085
68	0.01182	0.00129	0.00474	0.07608	0.87122	0.59304	0.28469	0.00909	0.01010	0.00074
70	0.01256	0.00109	0.00503	0.07621	0.83777	0.59625	0.26758	0.00836	0.00990	0.00078
72	0.01303	0.00121	0.00538	0.07392	0.83009	0.60320	0.26457	0.00862	0.00989	0.00076
74	0.01231	0.00107	0.00508	0.07765	0.82008	0.58641	0.25893	0.00800	0.00996	0.00086
76	0.01377	0.00132	0.00489	0.07727	0.77275	0.59636	0.26288	0.00915	0.01005	0.00085
78	0.01349	0.00115	0.00488	0.07549	0.77818	0.60274	0.25141	0.00810	0.01021	0.00073
80	0.01318	0.00118	0.00494	0.07922	0.76426	0.59751	0.24088	0.00826	0.01010	0.00074
82	0.01334	0.00127	0.00501	0.07930	0.72321	0.59912	0.23279	0.00828	0.00986	0.00089
84	0.01274	0.00111	0.00567	0.07498	0.71272	0.59518	0.21869	0.00898	0.00999	0.00084
86	0.01298	0.00120	0.00539	0.08087	0.71500	0.59263	0.22527	0.00777	0.01005	0.00088
88	0.01422	0.00139	0.00539	0.07858	0.68942	0.58547	0.20703	0.00809	0.00972	0.00072
90	0.01414	0.00116	0.00562	0.07926	0.68891	0.56865	0.21925	0.00815	0.00986	0.00072
92	0.01357	0.00125	0.00565	0.08006	0.66733	0.57705	0.22621	0.00845	0.00962	0.00082
94	0.01490	0.00142	0.00574	0.08685	0.67171	0.58456	0.22320	0.00886	0.00970	0.00079
96	0.01282	0.00127	0.00587	0.08218	0.66627	0.58173	0.21888	0.00823	0.00970	0.00087
98	0.01248	0.00128	0.00563	0.07926	0.65328	0.56881	0.18089	0.00797	0.00972	0.00091
100	0.01418	0.00128	0.00525	0.08019	0.66448	0.56715	0.18635	0.00840	0.00979	0.00076

Energia do Elétron (eV)	37 C_3H^+ (23%)	38 $C_3H_2^+$ (19%)	39 $C_3H_3^+$ (17%)	40 $C_3H_4^+$ (14%)	41 $C_3H_5^+$, C_2HO^+ (18%)	42 $C_2H_2O^+$ (18%)	43 $C_2H_3O^+$ (40%)	45 $C_2H_5O^+$ (23%)	46 $C_2H_6O^+$ (23%)	50 $C_4H_2^+$ (22%)
8	0	0	0	0	0	0	0.00003	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0.00004	0.00016	0	0	0
12	0	0	0	0.00103	0.00054	0.00151	0.00082	0	0.00002	0.00005
14	0	0	0.00090	0.00430	0.02908	0.00486	0.00629	0.00014	0.00040	0.00048
16	0	0.00028	0.00720	0.00826	0.10017	0.00862	0.01793	0.00079	0.00091	0.00081
18	0	0.00066	0.04231	0.01278	0.29458	0.01503	0.03601	0.00223	0.00160	0.00237
20	0	0.00121	0.10712	0.01936	0.54445	0.02070	0.05192	0.00348	0.00202	0.00210
22	0.00006	0.00226	0.26374	0.02746	0.79810	0.02601	0.06475	0.00422	0.00274	0.00204
24	0.00014	0.00286	0.55179	0.04420	1.08783	0.03587	0.07920	0.00600	0.00297	0.00296
26	0.00032	0.00512	0.78582	0.05546	1.48796	0.04735	0.09614	0.00728	0.00324	0.00317
28	0.00071	0.00567	1.13058	0.07160	1.80623	0.05710	0.11426	0.00753	0.00327	0.00323
30	0.00083	0.00721	1.56535	0.09786	1.92471	0.06956	0.12301	0.00847	0.00374	0.00506
32	0.00133	0.01024	1.89930	0.10613	2.11697	0.07801	0.13205	0.00922	0.00391	0.00678
34	0.00147	0.01294	2.07573	0.13570	2.15466	0.08325	0.13463	0.00970	0.00394	0.00973
36	0.00208	0.01305	2.40338	0.14071	2.12720	0.09170	0.14415	0.00970	0.00434	0.01129
38	0.00210	0.01574	2.61851	0.16300	2.01841	0.09603	0.14489	0.01079	0.00414	0.01506
40	0.00248	0.02042	2.54020	0.17556	1.97425	0.10149	0.15451	0.01205	0.00435	0.01673
42	0.00267	0.02334	2.60321	0.18045	1.84555	0.10303	0.14908	0.01090	0.00497	0.02011
44	0.00354	0.03094	2.56270	0.18610	1.78631	0.10134	0.15218	0.01157	0.00495	0.02533
46	0.00414	0.03462	2.50780	0.18697	1.62152	0.10638	0.14987	0.01357	0.00492	0.02797
48	0.00527	0.03584	2.37457	0.19877	1.51758	0.10951	0.14770	0.01246	0.00475	0.03291
50	0.00553	0.03650	2.33047	0.20182	1.38833	0.10687	0.14819	0.01309	0.00487	0.03442
52	0.00650	0.04316	2.22605	0.20198	1.38026	0.10652	0.14613	0.01336	0.00456	0.04179
54	0.00757	0.04641	2.06943	0.20225	1.22462	0.10476	0.14929	0.01366	0.00525	0.04851
56	0.00822	0.04987	2.00822	0.20127	1.10345	0.10782	0.14543	0.01393	0.00539	0.04926
58	0.00976	0.05279	1.82189	0.20399	1.08622	0.10603	0.14619	0.01444	0.00503	0.05443
60	0.00842	0.05571	1.75168	0.20410	1.03452	0.11159	0.13644	0.01372	0.00513	0.05523
62	0.01040	0.05835	1.60945	0.20171	1.00059	0.10884	0.13681	0.01400	0.00549	0.05685
64	0.01147	0.06259	1.67876	0.20040	0.95374	0.10698	0.13477	0.01396	0.00495	0.06212
66	0.01262	0.06204	1.38442	0.19682	0.86703	0.10712	0.13638	0.01420	0.00537	0.06207
68	0.01289	0.06870	1.36822	0.19774	0.92143	0.10814	0.13732	0.01400	0.00530	0.06551
70	0.01442	0.06485	1.37992	0.19883	0.87080	0.10733	0.13970	0.01406	0.00513	0.06857
72	0.01464	0.07343	1.30791	0.20024	0.84065	0.10775	0.14193	0.01416	0.00516	0.07164
74	0.01670	0.07211	1.25030	0.18861	0.76687	0.10472	0.14179	0.01398	0.00514	0.06997
76	0.01757	0.06997	1.23229	0.19524	0.76848	0.10582	0.14072	0.01410	0.00530	0.07395
78	0.01565	0.07327	1.28450	0.18654	0.74317	0.10772	0.13260	0.01380	0.00544	0.07610
80	0.01681	0.07481	1.12158	0.19040	0.76256	0.10391	0.13670	0.01440	0.00514	0.07793

82	0.01810	0.07960	1.19809	0.18877	0.74856	0.10441	0.13362	0.01382	0.00504	0.07626
84	0.01838	0.07332	1.16478	0.19154	0.72432	0.10406	0.12698	0.01313	0.00517	0.07712
86	0.01945	0.07701	1.21159	0.18290	0.68770	0.10539	0.13332	0.01380	0.00514	0.07121
88	0.01986	0.08004	1.03966	0.18496	0.69740	0.10465	0.13130	0.01352	0.00542	0.07261
90	0.02068	0.08285	1.15758	0.18464	0.68447	0.10089	0.13376	0.01376	0.00517	0.08213
92	0.02125	0.07294	1.09007	0.18507	0.76310	0.09656	0.13157	0.01304	0.00550	0.07573
94	0.02184	0.08048	1.16388	0.17654	0.74587	0.10233	0.13056	0.01236	0.00536	0.08299
96	0.02182	0.07822	1.13148	0.17496	0.74533	0.09800	0.13173	0.01385	0.00504	0.07954
98	0.02325	0.07723	1.12158	0.17822	0.73725	0.09923	0.12507	0.01321	0.00495	0.08127
100	0.02329	0.08114	1.08017	0.16985	0.66616	0.10124	0.12427	0.01353	0.00511	0.08084

Energia do Elétron (eV)	51 $C_4H_3^+$ (15%)	52 $C_4H_4^+$ (16%)	53 $C_4H_5^+$ (13%)	54 $C_4H_6^+$ (14%)	55 $C_4H_7^+$ (25%)	56 $C_3H_4O^+$ (54%)	58 $C_3H_6O^+$ (13%)	59 $C_3H_7O^+$ (17%)	60 $C_3H_8O^+$ (17%)	61 $C_3H_9O^+$ (20%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0.00033	0	0	0	0.01065	0.00020	0	0
12	0	0.00040	0	0.00074	0.00060	0	0.11137	0.00218	0.00012	0.00001
14	0.00013	0.00053	0.00130	0.00446	0.00089	0.00168	0.26355	0.00594	0.00158	0.00026
16	0.00027	0.00154	0.00374	0.10325	0.00880	0.00327	0.36140	0.00899	0.00385	0.00059
18	0.00067	0.00194	0.01197	0.40633	0.02387	0.00552	0.42008	0.01268	0.00570	0.00091
20	0.00073	0.00234	0.02906	0.88694	0.04810	0.00774	0.45909	0.01416	0.00723	0.00095
22	0.00247	0.00435	0.06463	1.30292	0.06739	0.00861	0.49867	0.01682	0.00839	0.00143
24	0.00373	0.00669	0.11054	1.78501	0.08558	0.00933	0.50892	0.01713	0.00930	0.00151
26	0.00920	0.01016	0.17411	2.02420	0.10242	0.01017	0.52449	0.01964	0.01058	0.00161
28	0.01247	0.01638	0.24777	2.21065	0.13112	0.00978	0.52506	0.01892	0.01119	0.00173
30	0.02020	0.02293	0.31606	2.33842	0.14674	0.01149	0.52195	0.02174	0.01278	0.00216
32	0.02987	0.02968	0.36376	2.42013	0.15528	0.01194	0.54080	0.02192	0.01274	0.00239
34	0.04034	0.04346	0.40030	2.39859	0.15885	0.01251	0.53825	0.02276	0.01318	0.00270
36	0.05641	0.05201	0.44670	2.40676	0.15934	0.01395	0.54801	0.02387	0.01351	0.00298
38	0.06441	0.05990	0.46908	2.43499	0.17084	0.01722	0.54727	0.02545	0.01389	0.00321
40	0.08155	0.06345	0.47779	2.32951	0.18315	0.01230	0.54030	0.02489	0.01441	0.00345
42	0.09615	0.07461	0.49692	2.35253	0.17899	0.01806	0.56612	0.02640	0.01499	0.00351
44	0.10202	0.07795	0.50490	2.28717	0.18072	0.01611	0.53637	0.02607	0.01500	0.00360
46	0.11749	0.09032	0.49293	2.28419	0.18867	0.01596	0.53670	0.02699	0.01507	0.00352
48	0.12136	0.08885	0.50156	2.15420	0.18263	0.01479	0.53104	0.02702	0.01542	0.00402
50	0.13729	0.09474	0.50189	2.25077	0.18855	0.01725	0.54383	0.02502	0.01536	0.00401
52	0.14876	0.09106	0.50587	2.06952	0.19458	0.02094	0.55694	0.02755	0.01544	0.00410

54	0.15410	0.09587	0.50123	2.09849	0.18996	0.01626	0.54620	0.02766	0.01507	0.00383
56	0.15930	0.09808	0.48121	2.03386	0.18290	0.01938	0.55317	0.02786	0.01510	0.00463
58	0.15670	0.10637	0.49090	2.07249	0.19230	0.01662	0.54801	0.02812	0.01545	0.00458
60	0.16177	0.09814	0.47918	1.98855	0.18627	0.01878	0.54670	0.02894	0.01594	0.00522
62	0.16483	0.09306	0.47218	2.00192	0.19330	0.01785	0.53629	0.02681	0.01578	0.00472
64	0.16997	0.10282	0.47608	1.96552	0.18341	0.01812	0.54022	0.02440	0.01568	0.00477
66	0.17224	0.10095	0.47918	1.83998	0.19189	0.01608	0.53957	0.02727	0.01553	0.00477
68	0.17117	0.09942	0.46282	1.86895	0.18616	0.01902	0.53891	0.02804	0.01595	0.00548
70	0.18084	0.10042	0.45435	1.74936	0.18467	0.02058	0.54940	0.02714	0.01559	0.00607
72	0.18144	0.10443	0.46591	1.81250	0.18961	0.01617	0.55169	0.02809	0.01569	0.00548
74	0.17970	0.10048	0.45858	1.68399	0.18533	0.01698	0.55465	0.02801	0.01589	0.00501
76	0.17277	0.10570	0.46387	1.78130	0.18362	0.02289	0.53145	0.02773	0.01546	0.00557
78	0.17577	0.09848	0.44605	1.64759	0.19156	0.01971	0.53481	0.02824	0.01584	0.00592
80	0.17790	0.09814	0.44214	1.68028	0.19521	0.01593	0.53563	0.02753	0.01569	0.00567
82	0.17637	0.09106	0.46591	1.69216	0.17999	0.01914	0.54317	0.02847	0.01571	0.00615
84	0.17404	0.09988	0.44914	1.66468	0.19133	0.01701	0.53031	0.02653	0.01558	0.00668
86	0.17250	0.09754	0.43856	1.69068	0.17808	0.01821	0.52383	0.02776	0.01558	0.00621
88	0.16383	0.09988	0.42627	1.78279	0.16870	0.01650	0.51351	0.02827	0.01584	0.00637
90	0.16943	0.09567	0.42602	1.60451	0.17142	0.02049	0.52703	0.02809	0.01531	0.00640
92	0.16810	0.09480	0.43237	1.67285	0.18903	0.01884	0.52662	0.02791	0.01560	0.00703
94	0.17204	0.09621	0.42847	1.59856	0.17078	0.01824	0.52924	0.02771	0.01481	0.00663
96	0.16810	0.09240	0.40918	1.58742	0.17011	0.01767	0.51842	0.02871	0.01551	0.00644
98	0.17023	0.08785	0.42171	1.66096	0.16795	0.01665	0.52334	0.02766	0.01500	0.00680
100	0.16197	0.09072	0.41186	1.65576	0.16400	0.01536	0.52654	0.02612	0.01486	0.00678

Energia do Elétron (eV)	62 $C_5H_2^+$ (27%)	63 $C_5H_3^+$ (18%)	64 $C_5H_4^+$ (20%)	65 $C_5H_5^+$ (13%)	66 $C_5H_6^+$ (15%)	67 $C_5H_7^+$ (13%)	68 $C_5H_8^+$ (17%)	69 $C_5H_9^+$ (21%)	73 $C_4H_9O^+$ (50%)	74 $C_4H_{10}O^+$ (32%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00001	0
10	0	0	0	0	0	0	0.00032	0	0.00001	0
12	0	0	0.00002	0.00012	0.00040	0.00023	0.00095	0.00209	0.00006	0
14	0.00005	0	0.00003	0.00012	0.00064	0.00229	0.00501	0.01596	0.00024	0.00021
16	0.00014	0.00005	0.00010	0.00061	0.00242	0.00928	0.01195	0.04278	0.00053	0.00014
18	0.00016	0.00005	0.00014	0.00238	0.00440	0.03410	0.02125	0.06836	0.00058	0.00051
20	0.00011	0.00002	0.00012	0.00689	0.00820	0.06920	0.03004	0.08924	0.00080	0.00082
22	0.00034	0.00025	0.00020	0.01571	0.01144	0.10039	0.03744	0.11066	0.00111	0.00124
24	0.00020	0.00007	0.00040	0.02714	0.01597	0.13886	0.04394	0.11926	0.00122	0.00135

26	0.00030	0.00075	0.00072	0.04196	0.02319	0.16491	0.04971	0.13097	0.00107	0.00112
28	0.00035	0.00119	0.00096	0.05737	0.02927	0.18765	0.05377	0.13371	0.00084	0.00126
30	0.00044	0.00154	0.00161	0.07243	0.03570	0.20515	0.06081	0.14078	0.00131	0.00184
32	0.00060	0.00283	0.00196	0.08951	0.04194	0.22026	0.05851	0.14139	0.00145	0.00114
34	0.00045	0.00502	0.00339	0.10348	0.04601	0.22755	0.06140	0.13996	0.00142	0.00166
36	0.00072	0.00656	0.00348	0.11226	0.04631	0.23060	0.05684	0.14732	0.00134	0.00235
38	0.00108	0.00945	0.00469	0.12281	0.04919	0.23855	0.06338	0.14883	0.00171	0.00210
40	0.00169	0.01311	0.00549	0.12733	0.05280	0.23361	0.06230	0.14471	0.00149	0.00224
42	0.00174	0.01504	0.00667	0.13550	0.05472	0.24021	0.06257	0.14679	0.00178	0.00228
44	0.00250	0.01738	0.00745	0.13376	0.05671	0.23832	0.06253	0.14601	0.00161	0.00305
46	0.00329	0.02124	0.00764	0.13815	0.05662	0.23680	0.06523	0.14982	0.00140	0.00298
48	0.00437	0.02372	0.00794	0.14035	0.05891	0.23789	0.06180	0.14564	0.00171	0.00298
50	0.00486	0.02594	0.00914	0.13520	0.05751	0.23789	0.06077	0.14676	0.00186	0.00403
52	0.00558	0.02929	0.00921	0.14090	0.05766	0.23242	0.06040	0.14391	0.00155	0.00469
54	0.00642	0.03006	0.00964	0.13626	0.05595	0.23159	0.05919	0.14811	0.00176	0.00492
56	0.00783	0.03103	0.00981	0.13553	0.05760	0.23163	0.06117	0.14773	0.00237	0.00511
58	0.00888	0.03275	0.01049	0.13495	0.05503	0.22685	0.05598	0.14882	0.00215	0.00590
60	0.00991	0.03646	0.01010	0.13483	0.05650	0.22871	0.05964	0.14911	0.00161	0.00662
62	0.01040	0.03628	0.01049	0.13355	0.05506	0.22921	0.05770	0.14762	0.00234	0.00716
64	0.01106	0.03462	0.01008	0.13443	0.05546	0.22410	0.05801	0.14790	0.00215	0.00716
66	0.01220	0.03792	0.01100	0.12925	0.05399	0.22626	0.06081	0.14791	0.00217	0.00681
68	0.01316	0.03877	0.01031	0.13145	0.05374	0.22218	0.05973	0.14461	0.00180	0.00839
70	0.01296	0.03847	0.01077	0.13001	0.05252	0.22639	0.06140	0.14697	0.00217	0.00821
72	0.01411	0.03847	0.01002	0.12901	0.05546	0.21883	0.06167	0.14636	0.00250	0.00856
74	0.01440	0.03894	0.01096	0.12724	0.05387	0.22864	0.05883	0.14705	0.00288	0.00860
76	0.01532	0.03725	0.01054	0.12846	0.05638	0.22738	0.06293	0.15021	0.00278	0.00921
78	0.01543	0.03688	0.01044	0.12489	0.05757	0.21757	0.05910	0.15042	0.00232	0.00963
80	0.01556	0.03867	0.00952	0.12532	0.05543	0.22099	0.06104	0.15700	0.00298	0.00921
82	0.01569	0.03869	0.01024	0.12751	0.05454	0.21999	0.06095	0.15821	0.00259	0.01007
84	0.01688	0.03917	0.01079	0.12336	0.05381	0.22370	0.05770	0.15166	0.00234	0.01005
86	0.01599	0.03981	0.01085	0.12205	0.05289	0.21724	0.06104	0.15273	0.00242	0.01070
88	0.01763	0.03902	0.01074	0.12596	0.05411	0.21963	0.05409	0.15467	0.00249	0.01140
90	0.01744	0.03877	0.01011	0.12397	0.05439	0.22175	0.06022	0.15488	0.00238	0.01047
92	0.01729	0.04006	0.01029	0.12187	0.05448	0.22115	0.06059	0.15669	0.00288	0.01156
94	0.01680	0.03894	0.01013	0.12202	0.05289	0.21055	0.05689	0.15204	0.00238	0.01061
96	0.01640	0.03743	0.01037	0.12190	0.05252	0.21217	0.05662	0.15159	0.00228	0.01047
98	0.01725	0.03718	0.01010	0.12342	0.05209	0.21645	0.06126	0.14236	0.00221	0.01140
100	0.01697	0.03752	0.00999	0.11650	0.05368	0.21012	0.05486	0.14561	0.00307	0.01154

Energia do Elétron (eV)	75 $C_4H_{11}O^+$ (32%)	77 $C_6H_5^+$ (13%)	78 $C_6H_6^+$ (15%)	79 $C_6H_7^+$ (13%)	80 $C_5H_4O^+$ (13%)	81 $C_5H_5O^+$ (15%)	82 $C_5H_6O^+$ (13%)	83 $C_5H_7O^+$ (20%)	91 $C_7H_7^+$, $C_6H_3O^+$ (13%)	92 $C_7H_8^+$, $C_6H_4O^+$ (14%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0.00010	0.00003	0.00056	0.00001	0.00007	0.00039
12	0	0.00003	0.00002	0.00026	0.00832	0.00129	0.02978	0.00076	0.00027	0.01933
14	0	0.00006	0.00104	0.00476	0.02722	0.00563	0.34741	0.00812	0.00260	0.05256
16	0	0.00186	0.00258	0.02777	0.05409	0.01524	1.07084	0.03313	0.01411	0.07691
18	0.00001	0.00875	0.00423	0.06279	0.07400	0.02696	1.75740	0.05576	0.03790	0.09444
20	0.00011	0.02217	0.00651	0.10263	0.08643	0.04239	2.33806	0.07623	0.07060	0.10437
22	0.00014	0.04282	0.01004	0.14601	0.10235	0.05386	2.60081	0.09265	0.10043	0.11764
24	0.00011	0.06414	0.01277	0.19066	0.10886	0.06185	2.67240	0.10590	0.13151	0.12098
26	0.00014	0.08829	0.01777	0.22319	0.12343	0.06584	2.71195	0.11111	0.16043	0.12802
28	0.00024	0.10746	0.02272	0.24625	0.12838	0.07197	2.66457	0.10644	0.18132	0.12901
30	0.00040	0.13492	0.02690	0.27048	0.12239	0.07681	2.68146	0.11437	0.19870	0.13255
32	0.00040	0.15000	0.03090	0.28794	0.13139	0.08029	2.64954	0.12077	0.21510	0.13713
34	0.00022	0.16902	0.03538	0.30434	0.13676	0.08121	2.60061	0.12290	0.22306	0.13769
36	0.00066	0.17774	0.03681	0.31429	0.13961	0.08567	2.62758	0.12058	0.22940	0.14287
38	0.00085	0.19021	0.04035	0.31651	0.13443	0.08784	2.54920	0.11876	0.23342	0.13818
40	0.00095	0.19830	0.04139	0.32259	0.13738	0.08290	2.51968	0.12325	0.23386	0.14392
42	0.00101	0.20526	0.04619	0.31661	0.13990	0.08837	2.48718	0.12499	0.23227	0.13972
44	0.00187	0.20516	0.04637	0.32074	0.14123	0.08953	2.48905	0.12826	0.23673	0.14038
46	0.00214	0.20497	0.04594	0.32037	0.14078	0.08969	2.47773	0.13457	0.23221	0.14116
48	0.00275	0.20573	0.04711	0.31651	0.13841	0.08865	2.45246	0.13458	0.23541	0.14411
50	0.00261	0.20875	0.04486	0.31958	0.14366	0.08784	2.49742	0.12468	0.23595	0.14359
52	0.00261	0.20768	0.04569	0.31423	0.13712	0.09041	2.42408	0.12144	0.23578	0.13808
54	0.00341	0.20910	0.04492	0.30720	0.14152	0.08633	2.46848	0.12097	0.23305	0.14323
56	0.00391	0.20359	0.04589	0.30937	0.13958	0.08793	2.49407	0.12093	0.22856	0.14303
58	0.00381	0.20129	0.04594	0.30836	0.13993	0.08639	2.49450	0.12114	0.23679	0.14172
60	0.00420	0.19984	0.04519	0.31153	0.13958	0.09035	2.48166	0.12249	0.23322	0.14120
62	0.00434	0.19934	0.04560	0.30720	0.14010	0.08900	2.48529	0.12635	0.23396	0.13726
64	0.00480	0.19984	0.04594	0.30413	0.13375	0.08454	2.46410	0.12634	0.22451	0.14044
66	0.00456	0.19587	0.04264	0.30831	0.13508	0.08894	2.42460	0.12650	0.22073	0.14146
68	0.00502	0.19465	0.04359	0.30064	0.13722	0.08579	2.47129	0.12494	0.22616	0.14480
70	0.00531	0.19672	0.04352	0.30180	0.13547	0.08620	2.47200	0.13467	0.22451	0.13844
72	0.00576	0.19232	0.04105	0.30191	0.13793	0.08664	2.48733	0.12529	0.22316	0.13864
74	0.00580	0.19184	0.04300	0.30032	0.13754	0.08743	2.44931	0.12577	0.22630	0.14012
76	0.00477	0.18986	0.04026	0.29593	0.13223	0.08689	2.43578	0.12555	0.22097	0.14133
78	0.00510	0.18977	0.04409	0.29672	0.13828	0.08894	2.44826	0.12915	0.22765	0.14254

80	0.00560	0.18457	0.04370	0.29043	0.13602	0.08762	2.46116	0.12997	0.21962	0.14487
82	0.00525	0.18744	0.04096	0.29043	0.13469	0.08677	2.43960	0.12306	0.22265	0.14188
84	0.00580	0.18454	0.04115	0.29535	0.14107	0.08535	2.46487	0.12771	0.22880	0.13753
86	0.00553	0.18684	0.04042	0.29164	0.13424	0.08532	2.44918	0.12723	0.22087	0.14008
88	0.00525	0.18870	0.04196	0.28630	0.13670	0.08491	2.49179	0.13214	0.22036	0.14093
90	0.00566	0.18041	0.04103	0.28937	0.13476	0.08356	2.46006	0.11437	0.21459	0.14146
92	0.00526	0.17963	0.03963	0.27879	0.13592	0.08403	2.40094	0.12731	0.21597	0.14084
94	0.00527	0.17972	0.04042	0.27620	0.13637	0.08441	2.44955	0.12857	0.21658	0.14103
96	0.00525	0.17327	0.03830	0.29281	0.13456	0.08576	2.48890	0.12552	0.21483	0.13402
98	0.00570	0.17566	0.04009	0.28307	0.13877	0.08432	2.42552	0.12304	0.21152	0.13703
100	0.00524	0.17305	0.03931	0.27593	0.13514	0.08180	2.42514	0.12263	0.21206	0.13743

Energia do Elétron (eV)	93 $C_6H_5O^+$ (13%)	94 $C_6H_6O^+$ (14%)	95 $C_6H_7O^+$ (15%)	96 $C_7H_{12}^+$ (25%)	103 $C_8H_7^+$ (20%)	105 $C_7H_5O^+$, $C_8H_6^+$ (20%)	106 $C_7H_6O^+$ (13%)	107 $C_7H_7O^+$ (13%)	108 $C_7H_8O^+$ (13%)	109 $C_7H_9O^+$ (14%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.00064	0.00003	0.00013	0	0	0	0.00422	0.00244	0.00855	0.00012
12	0.02117	0.00858	0.00777	0.00075	0	0.00026	0.06296	0.03608	0.15315	0.00942
14	0.13433	0.03612	0.02372	0.00315	0	0.00126	0.15542	0.10590	0.36966	0.03234
16	0.29957	0.06390	0.03998	0.00612	0.00019	0.00432	0.22360	0.17680	0.52438	0.05501
18	0.44629	0.08832	0.05531	0.00844	0.00046	0.01176	0.25729	0.23331	0.62949	0.07100
20	0.54728	0.10431	0.06550	0.01007	0.00103	0.02069	0.28667	0.27421	0.65480	0.07726
22	0.62148	0.10908	0.07225	0.01298	0.00185	0.02715	0.29751	0.30904	0.66968	0.08263
24	0.66213	0.11906	0.07599	0.01265	0.00278	0.03327	0.30410	0.32614	0.68534	0.08551
26	0.70913	0.12043	0.08300	0.01249	0.00396	0.03882	0.31940	0.33349	0.69171	0.08755
28	0.71728	0.12453	0.08346	0.01355	0.00495	0.04125	0.32295	0.33643	0.67312	0.09101
30	0.70331	0.12590	0.08893	0.01428	0.00663	0.04976	0.32172	0.33702	0.67361	0.09119
32	0.71315	0.12768	0.08850	0.01296	0.00811	0.04943	0.32287	0.35234	0.66674	0.08890
34	0.72903	0.12908	0.08991	0.01501	0.00918	0.04891	0.32366	0.34578	0.67502	0.09342
36	0.71485	0.13216	0.09322	0.01475	0.00954	0.04960	0.33025	0.35289	0.68526	0.09018
38	0.73009	0.13375	0.09420	0.01484	0.00998	0.05650	0.33023	0.35350	0.67387	0.08634
40	0.71834	0.13048	0.08962	0.01522	0.01156	0.04706	0.33177	0.35424	0.67534	0.09324
42	0.70850	0.13703	0.09076	0.01456	0.01175	0.05039	0.32539	0.35451	0.66079	0.09173
44	0.71315	0.13381	0.09312	0.01567	0.01118	0.05023	0.33520	0.34891	0.66792	0.09015
46	0.71294	0.13661	0.09168	0.01599	0.01194	0.04904	0.32683	0.34053	0.65530	0.09399
48	0.70183	0.13286	0.09496	0.01590	0.01158	0.04915	0.33105	0.34881	0.67480	0.09453
50	0.69865	0.13833	0.09155	0.01510	0.01129	0.04625	0.32075	0.34583	0.64610	0.09185
52	0.69114	0.12997	0.09768	0.01569	0.01205	0.05301	0.32037	0.34312	0.62376	0.09186
54	0.69463	0.13528	0.09198	0.01505	0.01114	0.05200	0.32202	0.34360	0.64428	0.09249

56	0.69463	0.13187	0.09430	0.01404	0.01226	0.05476	0.32064	0.34101	0.64912	0.09417
58	0.68108	0.13324	0.09656	0.01607	0.01219	0.05230	0.31780	0.34269	0.65914	0.09165
60	0.69389	0.13302	0.09666	0.01498	0.01118	0.05085	0.31719	0.35194	0.68282	0.09184
62	0.68754	0.13645	0.09574	0.01336	0.01011	0.05152	0.31741	0.34941	0.65401	0.09455
64	0.69166	0.13067	0.09502	0.01510	0.01181	0.05697	0.31687	0.34556	0.65747	0.09397
66	0.69548	0.13451	0.09342	0.01498	0.01106	0.05411	0.31637	0.33756	0.65120	0.09398
68	0.69357	0.13474	0.09479	0.01454	0.00975	0.05032	0.31217	0.34128	0.66825	0.09415
70	0.67557	0.13524	0.09289	0.01689	0.01095	0.04991	0.32180	0.33820	0.64987	0.08890
72	0.67388	0.13528	0.09112	0.01548	0.00964	0.04831	0.31351	0.33623	0.64860	0.09126
74	0.68500	0.13057	0.09666	0.01668	0.01103	0.04674	0.31051	0.33207	0.63874	0.09129
76	0.68764	0.13356	0.09489	0.01679	0.01007	0.04965	0.31650	0.34037	0.66036	0.09761
78	0.66816	0.13286	0.09964	0.01498	0.01034	0.05334	0.32762	0.34228	0.64585	0.08931
80	0.67441	0.13318	0.09804	0.01625	0.01093	0.04972	0.31743	0.34558	0.64253	0.09319
82	0.66827	0.13184	0.09991	0.01508	0.01112	0.05068	0.31987	0.33478	0.64643	0.09934
84	0.67557	0.13559	0.09673	0.01670	0.01047	0.04961	0.31883	0.34378	0.64601	0.09323
86	0.67864	0.13420	0.09673	0.01635	0.01002	0.05047	0.32322	0.33665	0.63778	0.09550
88	0.65409	0.13054	0.09699	0.01571	0.01015	0.04910	0.32304	0.33765	0.62530	0.09320
90	0.67039	0.13601	0.09542	0.01555	0.00994	0.05072	0.32006	0.34064	0.63807	0.09601
92	0.66097	0.13079	0.09886	0.01609	0.01080	0.04942	0.31564	0.33209	0.62584	0.09037
94	0.66541	0.13210	0.09244	0.01557	0.00914	0.04788	0.32124	0.33800	0.63575	0.09458
96	0.66298	0.12771	0.09230	0.01475	0.01021	0.04744	0.30598	0.33010	0.61990	0.09159
98	0.64509	0.13143	0.09591	0.01552	0.00996	0.04796	0.31310	0.32940	0.62190	0.09374
100	0.64308	0.12806	0.09165	0.01381	0.00964	0.04953	0.31047	0.32817	0.60856	0.08765

Energia do Elétron (eV)	117 $C_9H_9^+$, $C_8H_5O^+$ (18%)	119 $C_9H_7^+$, $C_8H_7O^+$ (19%)	121 $C_9H_3^+$, $C_8H_9O^+$ (18%)	122 $C_9H_4^+$, $C_8H_{10}O^+$ (16%)	132 $C_{10}H_{12}^+$ (22%)	135 $C_9H_{11}O^+$ (15%)	136 $C_9H_{12}O^+$ (27%)	150 $C_{10}H_{14}O^+$ (17%)	151 $^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$ (22%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0.00003	0	0.00017	0.00094	0.00029	0	0.00383	0.00004
12	0.00026	0.00197	0.00129	0.00620	0.00493	0.00824	0.00074	0.02953	0.00195
14	0.00141	0.00713	0.00654	0.01659	0.00983	0.02624	0.00260	0.06322	0.00504
16	0.00319	0.01208	0.01385	0.02452	0.01215	0.04441	0.00437	0.09138	0.00736
18	0.00576	0.01276	0.02084	0.03110	0.01581	0.05717	0.00569	0.10398	0.00944
20	0.00812	0.01628	0.02303	0.03333	0.01469	0.05903	0.00683	0.11819	0.01017
22	0.00955	0.01764	0.02805	0.03810	0.01639	0.06330	0.00659	0.12576	0.01116
24	0.01141	0.01953	0.02696	0.03738	0.01563	0.06498	0.00621	0.13206	0.01196
26	0.01060	0.01814	0.02954	0.03790	0.01741	0.06491	0.00753	0.12763	0.01259

28	0.01178	0.01976	0.03034	0.03932	0.01647	0.06896	0.00650	0.13274	0.01213
30	0.01319	0.02081	0.03150	0.03825	0.01893	0.06494	0.00650	0.12738	0.01230
32	0.01370	0.02042	0.03169	0.04126	0.01683	0.06609	0.00746	0.13427	0.01200
34	0.01363	0.02228	0.03034	0.04140	0.01705	0.06985	0.00662	0.14176	0.01179
36	0.01396	0.02272	0.03037	0.04204	0.01792	0.06752	0.00738	0.14176	0.01177
38	0.01242	0.01971	0.03279	0.03941	0.01792	0.06480	0.00638	0.14303	0.01240
40	0.01396	0.02136	0.03269	0.04042	0.01857	0.07007	0.00698	0.14405	0.01293
42	0.01479	0.02128	0.03227	0.04103	0.01708	0.06831	0.00640	0.14320	0.01282
44	0.01469	0.02157	0.03263	0.04158	0.01781	0.06842	0.00588	0.13946	0.01335
46	0.01416	0.02307	0.03079	0.04062	0.01810	0.06588	0.00743	0.14201	0.01352
48	0.01378	0.02055	0.03292	0.04346	0.01766	0.06666	0.00724	0.14235	0.01471
50	0.01491	0.02115	0.03314	0.04178	0.01766	0.06824	0.00734	0.14312	0.01503
52	0.01337	0.02071	0.03234	0.04184	0.01853	0.06720	0.00691	0.14278	0.01316
54	0.01452	0.02283	0.03189	0.04195	0.01908	0.06512	0.00746	0.13342	0.01461
56	0.01479	0.01966	0.03266	0.04256	0.01915	0.06645	0.00748	0.13912	0.01333
58	0.01422	0.02120	0.03240	0.04262	0.01930	0.06666	0.00621	0.14286	0.01427
60	0.01386	0.01997	0.03260	0.04279	0.01937	0.06914	0.00741	0.14184	0.01312
62	0.01420	0.02071	0.03276	0.04256	0.01893	0.06645	0.00669	0.14074	0.01282
64	0.01410	0.02008	0.03224	0.04109	0.01959	0.06487	0.00793	0.13997	0.01326
66	0.01333	0.02068	0.03311	0.04048	0.02075	0.06659	0.00659	0.13376	0.01322
68	0.01509	0.02186	0.03266	0.04308	0.01948	0.06645	0.00655	0.14133	0.01343
70	0.01390	0.02165	0.03150	0.04126	0.01774	0.06942	0.00717	0.13316	0.01362
72	0.01495	0.02178	0.03279	0.04285	0.01872	0.06882	0.00686	0.14193	0.01408
74	0.01309	0.02039	0.03327	0.04291	0.01875	0.06939	0.00691	0.13903	0.01406
76	0.01351	0.02120	0.03150	0.04184	0.01679	0.06570	0.00729	0.13708	0.01333
78	0.01416	0.02136	0.03086	0.03967	0.01879	0.07175	0.00719	0.13691	0.01423
80	0.01505	0.02160	0.03334	0.04418	0.01788	0.06512	0.00808	0.14074	0.01272
82	0.01481	0.02212	0.03098	0.04201	0.01879	0.06699	0.00736	0.14397	0.01247
84	0.01456	0.02136	0.03295	0.04213	0.01857	0.06487	0.00846	0.14542	0.01450
86	0.01454	0.02115	0.03511	0.04378	0.01930	0.06860	0.00645	0.13869	0.01335
88	0.01398	0.01989	0.03247	0.03987	0.01799	0.06355	0.00786	0.13010	0.01314
90	0.01361	0.02063	0.03395	0.04135	0.01832	0.06405	0.00719	0.13606	0.01282
92	0.01434	0.02050	0.03253	0.04109	0.01875	0.06684	0.00810	0.13895	0.01322
94	0.01414	0.02008	0.03433	0.04201	0.01799	0.06588	0.00741	0.13648	0.01305
96	0.01384	0.02175	0.03163	0.03987	0.01610	0.06272	0.00659	0.12423	0.01354
98	0.01325	0.02267	0.03214	0.04080	0.01814	0.06484	0.00674	0.12729	0.01274
100	0.01275	0.02018	0.03285	0.04068	0.01886	0.06770	0.00762	0.13257	0.01413

4.6. Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) Absoluta

Os valores experimentais das SCIT *relativas* foram obtidos através das somas das SCIP dos fragmentos catiônicos produzidos, conforme descrito na seção 2.8.2. Produzimos neste trabalho dados inéditos, dentro de nosso conhecimento, das SCITs da R-Carvona na região de energia de impacto de elétrons de 8 - 100 eV, sendo que, como discutido na seção 2.8.2, nossos resultados correspondem a ~97.3% dos valores reais. Para realizar a soma das SCIP, seus valores são primeiramente internormalizados pelas abundâncias relativas registradas no EM, para a energia de impacto de 70 eV.

Os dados *absolutos* das SCIT foram obtidos através de um procedimento de normalização por um único ponto, comparando nossos dados experimentais com a média dos valores das SCIT obtidas por dois métodos teóricos, o método Binary-Encounter-Bethe (BEB) e o modelo de átomos independentes com regra de aditividade corrigida por blindagem mais termos de interferência (IAM-SCAR + I). Este procedimento segue o protocolo de Itikawa [84], que recomenda que uma simples média dos resultados teóricos disponíveis pode ser usada para formar uma base de dados, quando não há nenhuma razão para favorecer um resultado sobre o outro. O ponto de normalização selecionado foi em 25eV, dada a boa concordância dos perfis entre as SCIP teóricas e experimental na região de energia em torno de 25 eV e também, devido a fato de que a eficiência de coleta de quaisquer fragmentos de alta energia cinética não seja um problema nesta região. Isso ocorre porque 25 eV está abaixo do limite de ionização dupla para R-carvona e bem abaixo da energia em que os processos de decaimento Auger poderiam se abrir.

Utilizando o fator de normalização global encontrado através deste procedimento, foram realizadas a normalização dos valores de nossas SCIP, e também, da escala das abundâncias de nosso EM.

As incertezas nos valores experimentais das SCIT, foram obtidas como a soma ponderada em quadratura das incertezas para cada SCIP, que inclui implicitamente as incertezas estatísticas obtidas para as curvas de eficiência de ionização, ou seja, das SCIP relativas.

Para a determinação do fator global de normalização de nossas SCITs e SCIPs foram utilizados os valores teóricos das SCITs obtidos através dos modelos BEB e IAM-SCAR + I. Estas determinações foram realizadas pelos nossos colaboradores da Australia, da Flinders University (método BEB), e do Consejo Superior de Investigaciones Científicas da Espanha (IAM-SCAR + I). Portanto, não foi objetivo de nosso trabalho nos aprofundarmos nestes formalismos e também, nas determinações teóricas das SCITs. Ambos os formalismos serão descritos brevemente no que segue, apenas para contextualizar a aplicação das SCITs teóricas neste trabalho.

No formalismo BEB [85] a seção de choque de ionização total, Q_{ion} , é obtida somando as seções de choque de ionização parciais nos N- orbitais ocupados da R-carvona,

$$Q_{ion}(E_0) = \sum_{i=1}^N Q_i(t_i), \quad (4.3)$$

onde a seção de choque para ionizar o iésimo-orbital, $Q_i(t_i)$, é dada por:

$$Q_i(t_i) = \frac{4\pi a_0^2 N_i}{t_i + u_i + 1} \left(\frac{R}{B_i}\right)^2 \left[\frac{\ln t_i}{2} \left(1 - \frac{1}{t_i^2}\right) + 1 - \frac{1}{t_i} - \frac{\ln t_i}{t_i + 1} \right]. \quad (4.4)$$

Na equação (4.4) a energia de ligação do orbital ionizado, B_i , é usada para dimensionar a energia de impacto do elétron incidente (E_0) e as energias cinéticas orbitais (U_i), $t_i = E_0/B_i$ e $u_i = U_i/B_i$, respectivamente. N_i é o número orbitais ocupados, enquanto R e a_0 são, respectivamente, a constante de Rydberg e o raio de Bohr. A seção de choque de ionização no formalismo BEB é então obtida somando as contribuições de cada orbital preenchido.

Para obter informações estruturais sobre R-carvona, cálculos químicos quânticos foram realizados utilizando o Software em Gaussian 09 [86]. A geometria de R-carvona foi otimizada em três conformidades de acordo com Jones *e cols.* [87]. As energias de ionização dos orbitais e as energias cinéticas derivadas desses cálculos foram combinadas com as energias de ionização experimentais disponíveis [25] e usadas como parâmetros de entrada para os cálculos de BEB. É importante notar que com uma diferença de menos de 2% sendo observada, os valores determinados para as SCITs para R-carvona mostraram-se insensíveis à geometria da conformidade considerada.

O outro método teórico aplicado para a determinação das SCITs da R-carvona foi o modelo IAM-SCAR + I desenvolvido por Blanco *e cols.* [88 - 92]. Neste modelo, as seções de choque foram derivadas considerando a soma dos processos individuais de espalhamento de elétrons de cada átomo individual presente na molécula alvo, com uma correção derivada da geometria da molécula alvo implementada para descrever as interações entre átomos individuais dentro da molécula. Os efeitos de interferência [91] também foram considerados neste modelo. As seções de choque de espalhamento de elétrons para um determinado átomo foram obtidas usando um modelo óptico baseado em uma abordagem de espalhamento de potencial, onde o potencial complexo local $V(r)$ é dado por:

$$V(r) = V_s(r) + V_{ex}(r) + V_p(r) + iV_a(r), \quad (4.5)$$

onde $V_s(r)$ é o potencial Hartree padrão do alvo, $V_{ex}(r)$ representa a interação de troca de Riley e Truhlar [93], $V_p(r)$ é o potencial de polarização dipolo de Zhang *e cols.* [94] e $V_a(r)$ é o potencial de absorção imaginário de Staszewska *e cols.* [95]. A natureza imaginária do potencial produz deslocamentos de fase complexas $\delta_l = \lambda_l + i\mu_l$, que permitem o cálculo de seções de choque diferenciais e integrais para espalhamento elástico e inelástico, e também, as seções de choque totais como a soma dessas seções de choque integrais. O formalismo IAM-SCAR + I pode ser implementado com um limiar de energia de absorção dependente de energia, para permitir a separação dos canais de

ionização e absorção inelástica discreta [96] e desta forma pode ser usado para obter o SCIT.

Na Figura 4.11 é apresentada nossas SCITs absolutas para a faixa de energia do elétron incidente de 8 – 100 eV. Pelo melhor de nosso conhecimento, estas medidas são inéditas e foram reportada em nosso artigo [97].

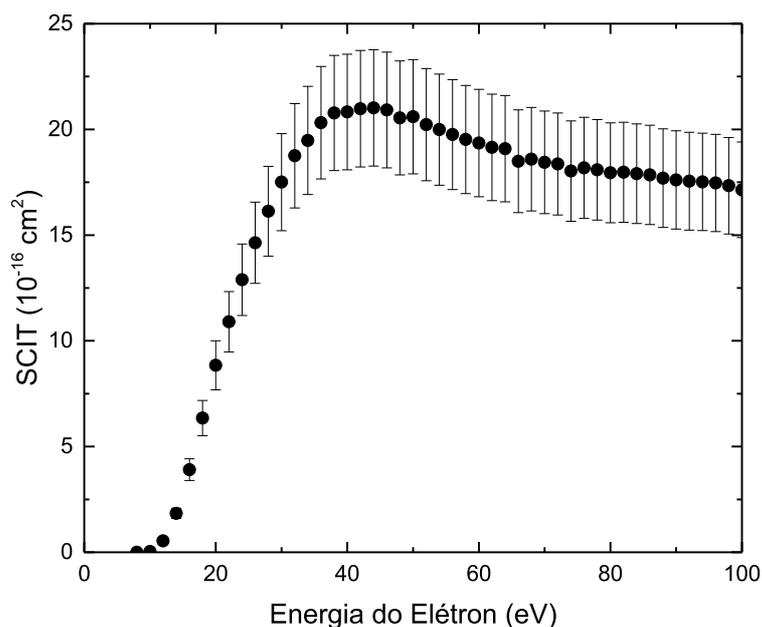


Figura 4.11. Seções de Choque de Ionizações Totais (SCITs) absolutas para a R-carvona, obtidas neste trabalho.

Estes dados são de grande importância na investigação das propriedades e processos de fragmentação da R-carvona, principalmente para a utilização em cálculos computacionais. O valor relativamente alto registrado para as SCITs, se deve ao fato da molécula de R-carvona ser relativamente grande, com fórmula molecular $C_{10}H_{14}O$ e possuir uma massa de 150 u.m.a.. Pode-se observar que na faixa de energia de ~38 eV a ~46 eV, a SCIT atinge o seu máximo, seguindo de uma decrescente queda suave de seu sinal até atingir 100 eV.

As SCITs experimentais e teóricas da R-carvona para a energia de impacto de elétrons na região de 8 a 100 eV são mostrados na Figura 4.12 e listadas na Tabela 4.5.

Também são mostrados na Figura 4.12 os resultados teóricos estendidos para 1000 eV e a curva dos valores médios das SCITs obtidas pelos dois modelos teóricos.

Os valores das SCIPs para fragmentos com baixas abundâncias ou um alto sinal de fundo registrados em nosso EM (Figura 4.1) não foram considerados em nossas determinações das SCITs experimentais, como discutido na seção 2.8, e portanto, nosso resultado experimental para a energia de 70 eV, é 2,7% inferior ao seu valor verdadeiro, que seria obtido se todas as SCIPs, para todos os cátions formados na colisão de elétrons com R-carvona para esta energia fossem considerados.

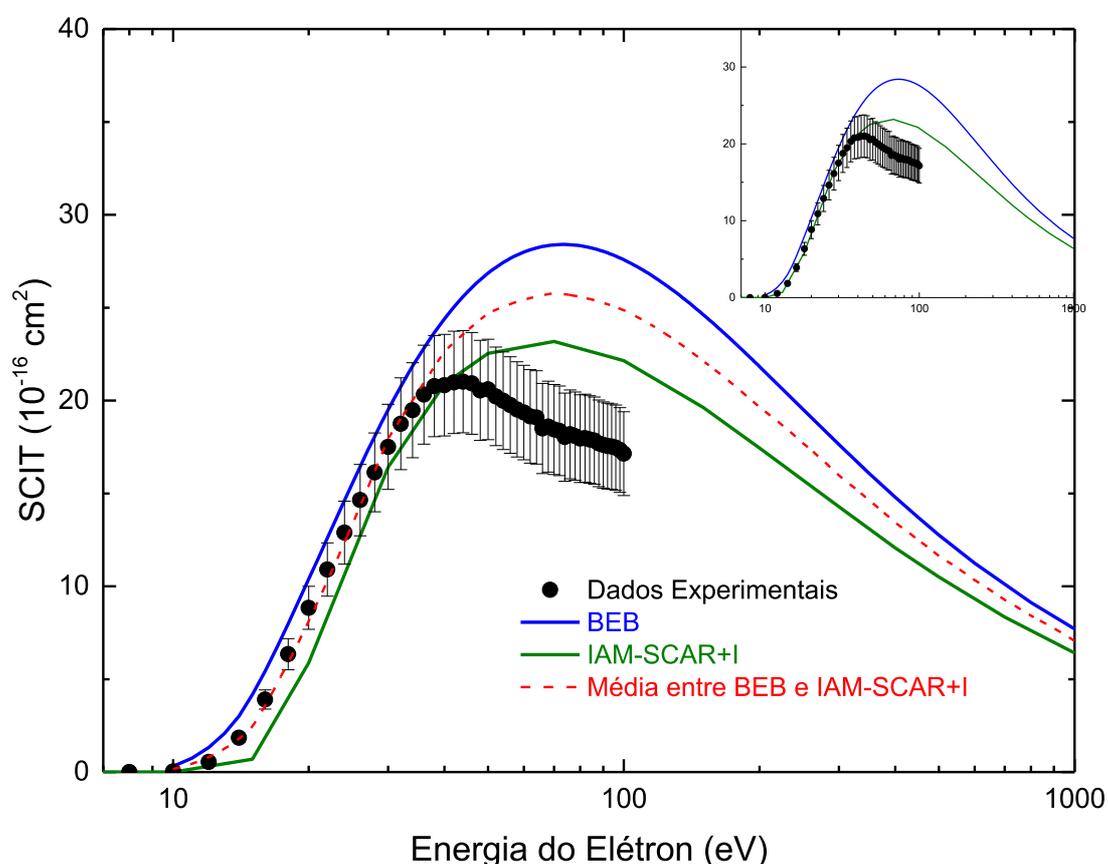


Figura 4.12. Seções de Choque de Ionização Totais por impacto de elétrons absoluto experimental (SCITs) para a R-carvona obtida neste trabalho, em comparação com seções de choque teóricas IAM-SCAR+I e BEB. As SCITs experimentais foram obtidas levando-se em conta a soma de 78 cátions, representando 97,3% dos cátions medidos dentro do espectro de massa da R-carvona. Sua normalização para a escala absoluta foi calculada a partir de um único ponto, a 25 eV, utilizando-se o valor médio da SCIT obtido com os métodos teóricos IAM-SCAR+I e BEB. Ver texto e legenda para mais detalhes. Observe que a inserção mostra a mesma comparação, mas com o resultado IAM-SCAR+I tendo seu primeiro limiar de ionização movido para o valor experimental conhecido (deslocamento ~ 2 eV).

Os resultados experimentais apresentados na Figura 4.12, comparados à média dos valores teóricos estão em excelente concordância para a faixa de energia de impacto de elétrons do limiar de fragmentação iônica até em torno de 44 eV. Para a faixa de energias maiores, de 46-100 eV, nossos resultados são um pouco menores em magnitude. Os valores das SCITs obtidas pelo método BEB estão de acordo com nossos resultados experimentais, dentro da incerteza experimental, na faixa de energia de 20-38 eV, enquanto para os resultados do IAM-SCAR + I, uma boa concordância é observada na faixa de energia de 28-54 eV. Em energias mais altas, ambos os cálculos teóricos são maiores em magnitude do que os nossos dados experimentais, sendo os resultados obtidos pelo BEB até 35% maiores (ver Tabela 4.5), o que não pode ser explicado apenas pelo fato de que algumas das SCIPs não terem sido incluídas na obtenção de nossos valores experimentais de SCITs. Este comportamento pode refletir o fato de que algumas das aproximações utilizadas nos formalismos BEB e IAM-SCAR + I não reproduzem perfeitamente o que realmente acontece fisicamente na dinâmica de espalhamento produzindo fragmentos catiônicos. Para tanto, na Figura 4.12 também mostramos (no detalhe) o que acontece quando ajustamos a energia do limiar de ionização dos resultados do método IAM-SCAR + I aos nossos resultados experimentais. Com esta correção observa-se uma excelente concordância entre nossos resultados e os dados teóricos do IAM-SCAR + I, do limiar até cerca de 50 eV. Este resultado também, fornece alguma validação para a escolha de nossa abordagem de normalização. Observe que acima de 50 eV, a SCIT obtida pelo IAM-SCAR + I, permanece maior em magnitude em comparação com nossas medidas, mas essa discrepância é agora, na pior das hipóteses, $\sim 20\%$, o que é provavelmente consistente com uma estimativa da precisão da aproximação para SCIT do IAM-SCAR + I. Certamente, conforme observado no artigo de Tanaka *et al.* [85], a abordagem BEB, em muitos sistemas atômicos e moleculares, é considerada precisa em $\sim \pm 20\%$ e não acreditamos que o método IAM-SCAR + I seria melhor do que isso.

Tabela 4.5: Seções de Choque de Ionização Totais (SCITs) para fragmentação por impacto de elétrons da R-Carvona obtidas experimentalmente e teoricamente, usando os métodos Binary-Encounter-Bethe (BEB) e modelo de átomos independentes com regra de aditividade corrigida por blindagem mais termos de interferência (IAM-SCAR+I).

Energia (eV)	Experimental (10^{-16} cm^2)	Incerteza (10^{-16} cm^2)	BEB (10^{-16} cm^2)	IAM-SCAR+I (10^{-16} cm^2)
8	$4,09 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-4}$		
10	0,03	$8,67 \times 10^{-3}$	0,31	0
12	0,54	0,07	1,32	
14	1,84	0,24	3,01	
15				0,69
16	3,91	0,51	5,43	
18	6,34	0,83	7,99	
20	8,84	1,16	10,39	5,88
22	10,90	1,43	12,60	
24	12,89	1,69	14,62	
26	14,64	1,92	16,44	
28	16,13	2,12	18,07	
30	17,51	2,30	19,49	16,408
32	18,75	2,47	20,75	
34	19,48	2,55	21,85	
36	20,32	2,66	22,82	
38	20,77	2,72	23,66	
40	20,82	2,73	24,40	20,89
42	20,98	2,75	25,04	
44	21,01	2,75	25,59	
46	20,92	2,74	26,08	
48	20,54	2,69	26,50	
50	20,60	2,70	26,86	22,54
52	20,22	2,66	27,17	
54	19,99	2,63	27,43	
56	19,76	2,60	27,65	
58	19,52	2,56	27,84	
60	19,35	2,54	27,99	
62	19,15	2,52	28,12	
64	19,09	2,51	28,21	
66	18,49	2,43	28,29	
68	18,59	2,45	28,34	
70	18,44	2,42	28,38	23,18
72	18,37	2,41	28,40	
74	18,03	2,37	28,40	
76	18,18	2,39	28,39	
78	18,09	2,38	28,37	
80	17,95	2,36	28,33	
82	17,97	2,37	28,29	
84	17,91	2,35	28,24	
86	17,85	2,35	28,18	
88	17,69	2,33	28,11	
90	17,61	2,32	28,03	
92	17,55	2,31	27,95	
94	17,52	2,30	27,86	
96	17,47	2,30	27,77	
98	17,34	2,28	27,68	
100	17,14	2,26	27,58	22,15

O fator de normalização encontrado em 25 eV, para colocar a SCIT experimental em escala absoluta, também foi usado para colocar nossas SCIP relativas na escala absoluta na seção anterior. O valor da intensidade dessa SCIP na energia de impacto de elétrons de 70 eV, para o cátion $C_5H_6O^+$ ($m = 82$ u.m.a.), foi subsequentemente usado para colocar a intensidade relativa de nosso espectro de massa R-carvona, em uma escala absoluta, como é mostrado na Figura 4.13. Como consequência, os desvios padrão das abundâncias de cátions registradas no espectro da Figura 4.1 também foram colocados em uma escala absoluta. Como o espectro de massa fornece um quadro geral do processo de fragmentação iônica molecular, suas abundâncias em escala absoluta, em termos de suas seções de choque, permitem aos pesquisadores fazer uma comparação eficaz e rápida com nossos dados experimentais e dados teóricos publicados na literatura de moléculas semelhantes. Isso será muito importante para elucidar as diferentes tendências de fragmentação entre essas espécies moleculares semelhantes.

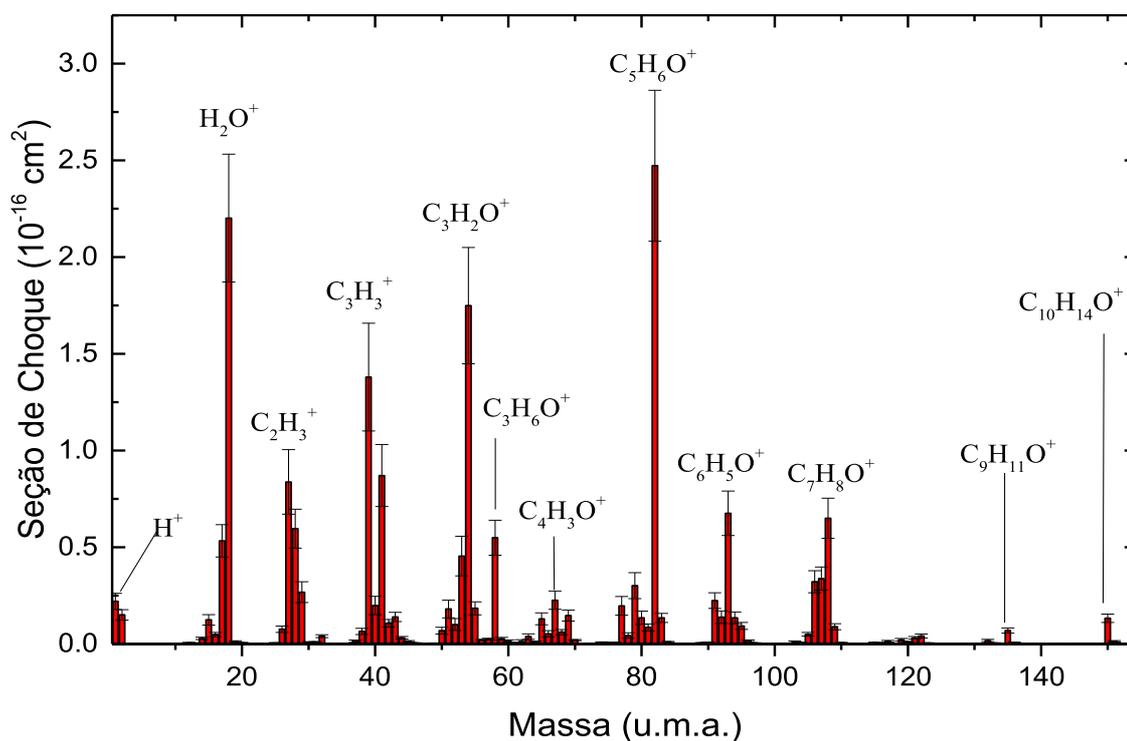


Figura 4.13. Espectro de Massa em escala absoluta da R-carvona usando o impacto de elétrons de 70 eV.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas Futuras

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental da fragmentação iônica da R-carvona utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo HIDEN – EPIC300. O Espectro de Massa da R-carvona ($C_{10}H_{14}O$), registrado usando energia de impacto de elétrons de 70 eV, foi reportado e analisado detalhadamente. Este espectro cobriu a região de massas de 1 a 151 u.m.a. com uma resolução de 1 u.m.a., registrando cerca de 103 picos associados à fragmentação iônica da R-carvona. Este número de picos observados é muito maior do que o registrado anteriormente na literatura, usando excitação de elétrons e fótons de baixas energias. Nosso espectro de massa da R-carvona mostrou boa concordância com o espectro reportado na base de dados NIST Standard Reference Database [75], onde o pico base foi atribuído à formação do cátion $C_5H_6O^+$ com massa de 82 u.m.a.. A atribuição dos demais picos observados, bem como suas respectivas abundâncias em relação ao pico base, também foram relatados neste trabalho, algumas delas pela primeira vez. Também registramos as curvas de limiar de fragmentação iônica (*Appearance Energy* – AE) de 38 dos íons mais abundantes observados em nosso espectro de massa, dos quais, muitos das AEs e Expoentes de Wannier *ps* derivados estão sendo relatados aqui pela primeira vez. As exceções a esta afirmação são para massas em 135 u.m.a. e 150 u.m.a., que foram reportadas anteriormente pelo NIST [75]. Com base nos valores de AEs obtidas, sugerimos vários mecanismos de fragmentação iônica para R-carvona por impacto de elétrons. Alguns mecanismos de fragmentação iônica estrutural molecular da R-carvona também foram sugeridos, os quais são corroborados pelos valores de AEs e *ps* encontrados neste trabalho.

A partir do impacto de elétrons na faixa de energia de 8-100 eV, obtivemos pela primeira, até onde sabemos, as Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs) para os 78 principais fragmentos catiônicos formados. Três diferentes tipos de comportamento foram observados para os 78 SCIP estudados: o primeiro correspondendo a um aumento na produção dos cátions até seu valor máximo seguido de um platô; o segundo, inicialmente parecendo com o primeiro até o valor máximo da curva, mas

subsequentemente mostrando uma diminuição na produção de cátions para menos de 70% de seu valor máximo; e um terceiro comportamento, correspondendo a um aumento na produção de cátions sem apresentar um valor máximo bem estabelecido na faixa de energia do elétron de 8 a 100 eV. Embora os cátions desse terceiro tipo de comportamento indicassem um aumento em sua produção na faixa de energia estudada, suas SCIPs foram muito baixas em magnitude e corresponderam a apenas 4%, daquele para o cátion de massa de 82 u.m.a.. Também sugerimos uma associação dessas distribuições de SCIPs com os cátions formados devido a um único mecanismo de fragmentação iônica para R-carvona, com base nos valores de AEs e p .

Somadas todas as Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIPs), obtivemos a determinação da Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) experimental. Essas SCITs da R-carvona, para a faixa de energia de impacto de elétrons de 8 a 100 eV, foram relatados na literatura, até onde sabemos, pela primeira vez neste trabalho. Utilizamos dados teóricos de SCITs produzidos por nossos colaboradores nesta pesquisa, utilizando os métodos BEB e IAM-SCAR + I. Os dados experimentais estavam tipicamente de acordo com os resultados teóricos até uma energia de ~ 40 eV, mas para valores mais altos, ambas as teorias produziram resultados consideravelmente maiores em magnitude. Portanto, o desafio para a comunidade científica de desenvolver novas abordagens teóricas, que possam descrever melhor a fragmentação por impacto de elétrons de alta energia da R-carvona, permanece. O Espectro de Massa (EM) da R-carvona, em termos das Seções de Choque de Ionização Totais (SCITs) absolutas dos cátions formados, também foi relatado, até onde sabemos, pela primeira vez neste trabalho.

Nosso estudo contribuiu com novos dados experimentais da R-carvona, que são úteis na modelagem da fragmentação por impacto de elétrons desta molécula. Além disso, dados como o presente, são cruciais em termos de modelagem da ação biológica dessas espécies e otimização do uso da R-carvona em áreas da saúde, como na farmacêutica e na medicina.

Como imediata perspectiva futura e complementar a este trabalho, propomos usar a mesma metodologia de investigação, porém para o estudo de ânions provenientes da fragmentação iônica, produzidos em fragmentações dipolares, resultantes de processos de capturas eletrônicas dissociativas.

Referências Bibliográficas

- [1] K.L. Nixon, W.A.D. Pires, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.B. Jones, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* 404 (2016) 48.
- [2] W.A.D. Pires, K.L. Nixon, S. Ghosh, R.F.C. Neves, H.V. Duque, R.A.A. Amorim, D.B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* 422 (2017) 32.
- [3] W.A.D. Pires, K.L. Nixon, S. Ghosh, R.A.A. Amorim, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.G.M. da Silva, D.B. Jones, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* 430 (2018) 158-167.
- [4] S. Ghosh, K.L. Nixon, W.A.D. Pires, R.A.A. Amorim, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.G.M. da Silva, D.B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* 430 (2018) 44–51.
- [5] Dan Liu *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **374** (2014) 20–25.
- [6] Victor A. Mikhailov *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **420** (2017) 43–50.
- [7] José C.J.M.D.S Menezes *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **343–344** (2013) 1–8.
- [8] Steven H. Hoke II *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **212** (2001) 135–196.
- [9] A.G. Fragkaki *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry*, **285**, (2009) 58–69.
- [10] P. G. Lokhov *e cols.* *International Journal of Mass Spectrometry* **309** (2012) 200–205.
- [11] L. Gachkar, D. Yadegari, M. B. Rezaei, M. Taghizadeh, S. A. Astaneh, I. Rasooli, *Food Chem.* **10**, 898 (2007).
- [12] M. Oussalah, S. Caillet, S. Salmiéri, L. Saucier, M. Lacroix, *J. Food Prot.* **70**, 901(2007).
- [13] I. Lampronti, A. M. Saab, R. Gambari, *Int. J. Oncol. Res.* **29**, 989 (2006).
- [14] T. Mihajilov-Krstev, D. Radnović, D. Kitić, V. S. Jovanović, V. Mitić, Z. Stojanović-Radić, B. Zlatković, *Cent. Eur. J. Biol.* **9**, 668 (2014).

- [15] A. M. Saab, R. Gambari, G. Sacchetti, A. Guerrini, I. Lampronti, M. Tacchini, A. El Samrani, S. Medawar, H. Makhlouf, M. Tannoury, J. Abboud, M. Diab-Assaf, A. Kijjoa, R. Tundis, J. Aoun, T. Efferth, *Nat. Prod. Res.* **32**, 1415 (2018).
- [16] C. C. C. R. de Carvalho, M. M. R. da Fonseca, *Food Chemistry* **95** (2006) 413.
- [17] <https://www.fragrantica.com.br/novidades/A-Crescente-Popularidade-de-Hortel%C3%A3-em-Fragr%C3%A2ncias-2482.html>.
- [18] Mesa-Arango, A. C., Montiel-Ramos, J., Zapata, B., Durán, C., Betancur-Galvis, L., & Stashenko, E., *Mem. Inst Oswaldo Cruz*, *104*(6), (2009) 878
- [19] J. C. R. Goncalves, F. de Sousa Oliveira, R. B. Benedito, D. P. de SOUSA, R. N. de ALMEIDA, D. A. M. de ARAÚJO, *Biol. Pharm. Bull.* **31** (2008) 1017-1020.
- [20] R. N. de Almeida, D. P. de Sousa, F. F. de Farias Nóbrega, F. de Sousa Claudino, D. A. M. Araújo, J. R. Leite, R. Mattei, *Neurosci. Lett.* **443** (2008) 51-55.
- [21] Koutroumanidou E., Kimbaris A, Kortsaris A, Bezirtzoglou E, Polissiou M, Charalabopoulos K, Pagonopoulou O., *Epilepsy Res Treat.* (2013) 1.
- [22] Paul J Hergenrother, *Nat Chem Biol* **2** (2006) 543.
- [23] Patel, P. B., & Thakkar, V. R., *Nutr Cancer* (2014) 453.
- [24] G. von Bunau, G. Schade, K. Gollnick, Z., *Anal. Chem.* **227** (1967), 173.
- [25] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Int. J. Mass Spectrom.* **225** (2003) 261.
- [26] R. B. de Castilho, C.V. Nunez, A.F. Lago, A.C.F. Santos, L.H. Coutinho, C.A. Lucas, S. Pilling, M.O. Silva-Moraes, G. G. B. de Souza, J., *J. Electron Spectros.* **192** (2014) 61.
- [27] C. Ozga, K. Jänkälä, K., P. Schmidt, A. Hans, P. Reiß, A. Ehresmann, A. Knie, J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **207** (2016) 34.
- [28] D. B. Jones, E., Ali, C. G. Ning, F. F. da Silva, O. Ingólfsson, M. C. A. Lopes, H. S. Chakraborty, D. H. Madison, M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **151** (2019) 124306.
- [29] E. Goldstein, *Berl. Ber.*, **39** (1886) 691.
- [30] Wien, W., *Verhanal. Phys. Ges.*, (1898) 17.
- [31] Kaufmann, R.L., Heinen, H.J., Shurmann, L.W. and Wechsung, R.M., *San Francisco Press* (1979) 63.
- [32] Thomson, J.J., *Longmans Green* (1913).
- [33] Dempster, A.J., *Phys. Rev.*, **11** (1918) 316.
- [34] Stephens, W. *Phys. Rev.*, **69** (1946) 691.

- [35] Cameron, A.E., Eggers, D.F., *Rev. Sci. Instrum.*, **19** (1948) 605.
- [36] Sommer, H., Thomas, H.A. and Hipple, J.A., *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1877.
- [37] Paul, W., Steinwedel, H.S., *Z. Naturforsch.*, **8a** (1953) 448.
- [38] Paul, W., Reinhard, H.P. and von Zahn, U., *Z. Phys.*, **152** (1958) 143.
- [39] Wiley, W.L., McLaren, I.H., *Rev. Sci. Instrum.*, **16** (1955) 1150.
- [40] McLafferty, F.W., *Appl. Spectrosc.*, **11** (1957) 148.
- [41] Gohlke, R.S., *Anal. Chem.*, **31** (1959) 535.
- [42] Beckey, H.D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2** (1969) 500.
- [43] Karataev, V.I., Mamyurin, B.A. and Smikk, D.V., *Sov. Phys.–Tech. Phys.*, **16** (1972) 1177.
- [44] Arpino, P.J., Baldwin, M.A., McLafferty, F.W., *Biomed. Mass Spectrom.*, **1** (1974) 80.
- [45] Comisarov, M.B, Marshall, A.G., *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974) 282.
- [46] Macfarlane, R.D, Torgesson, D.F., *Science*, **191** (1976) 920.
- [47] Yost, R.A., Enke, C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2274.
- [48] Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., *Anal. Chem.*, **52** (1980) 2283.
- [49] Stafford, G.C., Kelley, P.E., Syka, J.E., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **60** (1984) 85.
- [50] Dawson, J.H.J., Guilhaus, M., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3** (1989) 155
- [51] O'Halloran, G.J., Fluegge, R.A., Betts, J.F., Everett, W.L., (1964) Technical Documentary Report No. ASD-TDR-62-644, The Bendix Corporation, Research Laboratory Division, Southfield, MI.
- [52] Spengler, B., Kirsch, D. and Kaufmann, R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **5** (1991) 198.
- [53] Makarov, A. *Anal. Chem.*, **72** (2000)1156
- [54] A.G. Fragkaki *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry*, **285**, (2009) 58-69.
- [55] P. G. Lokhov *e cols.* *International Journal of Mass Spectrometry* **309** (2012) 200–205.

- [56] José C.J.M.D.S Menezes *e cols*, *International Journal of Mass Spectrometry* **343–344** (2013) 1–8.
- [57] Steven H. Hoke II *e cols*, *International Journal of Mass Spectrometry* **212** (2001) 135–196.
- [58] Tao Jiang *e cols*, *International Journal of Mass Spectrometry* **399–400** (2016) 33–39.
- [59] Chunping Wu *e cols*, *International Journal of Mass Spectrometry* **377** (2015) 728–735.
- [60] M. C. A. Lopes, W. A. D. Piris, K.L. Nixon, R.A.A. Amorim, D. G. M. da Silva, A. C. P. Fernandes, S.Ghosh, D.B. L. Campbell, R. F. C. Neves, H. V. Duque, G. García, F. Blanco, and M. J. Brunger. *Eur. Phys. J. D* 74-88, 2020.
- [61] E. Böhrer *e cols*. *Chem. Soc. Rev.*, 2013,**42**, 9219.
- [62] C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [63] O. V. Bustillos; A. Sassine; R. March, *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*. São Paulo, Brasil, Editora Scortecci, 2003.
- [64] D. L. Hildenbrand, *Int. J. Mass Spectrom.* **197**, 237 (2000).
- [65] H. M. Rosenstock, *Int. J. Mass Spectrom.* **20**, 139 (1976).
- [66] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953)
- [67] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius T. D. Märk, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 4263 (2000).
- [68] S. Matt, O. Echt, R. Wörgötter, V. Grill, P. Scheier, C. Lifshitz, T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 149 (1997).
- [69] E. O. Jesus, R. Costa Jr, *Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics - XXXV CNMAC* **3**, N.1 (2015).
- [70] P. R. Bevington ‘Data reduction and error analysis for the physical sciences’ McGraw – Hill, New York (1969).
- [71] Hiden Analytical: [http:// www.hidenanalytical.com/en/](http://www.hidenanalytical.com/en/)
- [72] C. B. Oliveira, *Seções de Choque de Ionizações Parciais do Sec-Butanol para o Impacto de Elétrons com Energias do Limiar a 100 eV*. Dissertação de Mestrado, UFJF, 2018.

- [73] Fernandes, A. C. P., “Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier”, Dissertação (Mestrado em Física), “Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019.
- [74] Casagrande, T. M., “Seções de Choque de Ionizações Parciais e Totais da R-carvona”. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2021.
- [75] P. J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, 69th ed. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (2001). <http://webbook.nist.gov>.
- [76] B.P. Tsai, J.H.D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **36**, 143 (1980).
- [77] R.G. Kingston, M. Guilhaus, A. G. Brenton, J.H. Beyon, *Org. Mass Spectrom.* **20**, 406 (1985).
- [78] Spectral database for organic compounds (SDBS). <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=42349>.
- [79] W. Eberhardt, T.K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S.L. Weng, D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- [80] B. Gstir, S. Denifl, G. Hanel, M. Rümmele, T. Fiegele, P. Cicman, M. Stano, S. Matejcek, P. Scheier, K. Becker, A. Stamatovic, T. D. Märk, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 2993 (2002).
- [81] M. C. A. Lopes, W. A. D. Pires, R. A. A. Amorim, A. C. P. Fernandes, T. M. Casagrande, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, *Int. J. Mass Spectrom.* 456 (2020) 116395.
- [82] J. Wang, B. Yang, T. A. Cool, N. Hansen, *Int. J. Mass Spectrom.* **292**, 14 (2010).
- [83] V. Hrouda, P. Cársky, M. Ingr, Z. Chval, G. N. Sastry and T. Bally, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9297 (1988).
- [84] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 45 (2016) 033106.
- [85] H. Tanaka, M. J. Brunger, L. Campbell, H. Kato, M. Hoshino, A. R. P. Rau, *Rev. Mod. Phys.* 88 (2016) 025004.
- [86] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.

Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, €O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, 2010.

[87] D.B. Jones, E. Ali, C.G. Ning, F.F. da Silva, O. Ing_olfsson, M.C.A. Lopes, H.S. Chakraborty, D.H. Madison, M.J. Brunger, *J. Chem. Phys.* 151 (2019) 124306.

[88] F. Blanco, G. García, *Phys. Lett. A* 295 (2002) 178.

[89] F. Blanco, G. García, *Phys. Rev. A* 67 (2003), 022701.

[90] F. Blanco, G. García, *Phys. Lett. A* 317 (2003) 458.

[91] F. Blanco, L. Ellis-Gibbings, G. García, *Chem. Phys. Lett.* 645 (2016) 71.

[92] L. Chiari, E. Anderson, W. Tattersall, J.R. Machacek, P. Palihawadana

[93] M.E. Riley, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2182.

[94] Z.Z. Zhang, J. Sun, Y.F. Liu, *J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.* 25 (1992) 1893.

[95] G. Staszewska, D.W. Schwenke, D. Thirumalai, D.G. Truhlar, *Phys. Rev. A* 28(1983) 2740.].

[96] L. Chiari, A. Zecca, G. García, F. Blanco, M.J. Brunger, *J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.* 46 (2013) 235202.

[97] R. A. A. Amorim, W. A. D. Pires, A. C. P. Fernandes, T. M. Casagrande, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *Eur. Phys.J. D* (2021) 75:217.



Electron impact ionization of R-carvone: I. Mass spectra and appearance energies



M.C.A. Lopes ^{a,*}, W.A.D. Pires ^a, R.A.A. Amorim ^a, A.C.P. Fernandes ^a, T.M. Casagrande ^a,
D.B. Jones ^b, F. Blanco ^c, G. Garcia ^d, M.J. Brunger ^{b,e}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36936-900, Brazil

^b College of Science and Engineering, Flinders University, GPO Box 2100, Adelaide, SA, 5001, Australia

^c Departamento de Estructura de la Materia, Física Técnica y Electrónica e IPARCOS, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain

^d Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006, Madrid, Spain

^e Dept of Actuarial Science and Applied Statistics, Faculty of Business and Information Science, UCSI University, Kuala Lumpur, 56000, Malaysia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 June 2020

Received in revised form

13 July 2020

Accepted 15 July 2020

Available online 22 July 2020

Keywords:

Mass spectra

Direct ionization and dissociative ionization

Appearance energies

Herbal remedies

Biological actions

ABSTRACT

The mass spectrum of R-carvone measured at 70 eV electron impact energy, in the mass region of 1–151 amu, is reported in this work. We observed in this spectrum 103 peaks associated with ionic fragmentation, 55 of them with abundances greater than 1%. The relative abundances, from this study, compare reasonably well with the corresponding values reported in the literature where such a comparison can be made. The R-carvone ionization Energy (IE), as well as the ionic energy formation thresholds (Appearance Energy - AE) were experimentally determined for the 35 most intense cations registered in the mass spectrum, which provided values for 38 AEs and Wannier exponents (p) and the IE of this molecule. The values of the AEs and Wannier exponents produced in this work, to the best of our knowledge, are being presented for the first time to the scientific community, except for the masses of 135 amu and 150 amu. We also suggest some ionic fragmentation mechanisms and molecular structural ionic fragmentation mechanisms for R-carvone, based on the AE and p values found in this work.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Absolute partial ionization cross sections for electron impact of R-carvone from threshold to 100 eV

R. A. A. Amorim¹, W. A. D. Pires¹, A. C. P. Fernandes¹, T. M. Casagrande¹, D. B. Jones², F. Blanco³, G. García⁴, M. J. Brunger^{2,5}, and M. C. A. Lopes^{1,5}

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36936-900, Brazil

² College of Science and Engineering, Flinders University, GPO Box 2100, Adelaide, SA 5001, Australia

³ Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y Electrónica e IPARCOS, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

⁴ Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

⁵ Dept of Actuarial Science and Applied Statistics, Faculty of Business and Management, UCSI University, Kuala Lumpur 56000, Malaysia

Received 5 June 2021 / Accepted 8 July 2021 / Published online 2 August 2021

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. Partial ionization cross section (PICS) measurements, of the cations created through electron ionization from threshold to 100 eV, have been taken for 78 cationic fragments of R-carvone, using a HIDEN quadrupole mass spectrometer (EPIC 300) with a mass resolution of 1 amu. These PICSs correspond to the cationic fragments with the highest intensity signal registered in our R-carvone mass spectrum reported in Lopes et al. (Int. J. Mass Spectrom. 456, 116395 (2020)) and, to the best of our knowledge, are being presented here for the first time to the scientific community. We also associate the profile observed in the PICSs with some ionic fragmentation mechanisms for R-carvone, based on the appearance energy (AE) values found in Lopes et al.

1 Introduction

The interaction of electrons with molecules of biological interest has been increasingly highlighted in the scientific community over the last two decades, especially in

medical areas due to its biological activity that acts to protect the human body [5–10], has become the subject of some studies involving its exposure to both electron [11–14] and photon collisions [15, 16]. In fact, the literature reporting electron and photon collisions



Full Length Article

Electron impact ionization of R-carvone: III. Absolute total ionization cross sections



R.A.A. Amorim^a, W.A.D. Pires^a, A.C.P. Fernandes^a, T.M. Casagrande^a, D.B. Jones^b,
F. Blanco^c, G. García^d, M.J. Brunger^{b, e}, M.C.A. Lopes^{a, *}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36536-900, Brazil

^b College of Science and Engineering, Flinders University, GPO Box 2100, Adelaide, SA, 5001, Australia

^c Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y Electrónica e IPARCOS, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain

^d Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28005, Madrid, Spain

^e Dept of Actuarial Science and Applied Statistics, Faculty of Business and Management, UCSI University, Kuala Lumpur, 56000, Malaysia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2021

Received in revised form

18 February 2021

Accepted 19 February 2021

Available online 5 March 2021

Keywords:

Mass spectra

Direct ionization and dissociative ionization

Appearance energies

Herbal remedies

Biological actions

ABSTRACT

We report results from a joint experimental and theoretical investigation for the electron impact total ionization cross section (TICS) of R-carvone. Agreement between our measured and calculated TICS over their common energy regimes was, allowing for the measurement uncertainties, typically quite good. However when the independent atom method with screening corrected additivity rule and interference terms computation had its predicted ionization threshold energy corrected to the known experimental value, excellent agreement between it and our measured TICS was in fact found from threshold up to 50 eV.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.