

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Dinâmica de colisões eletrônicas com moléculas
orgânicas voláteis: Seções de choque de ionização e
diferenciais elásticas**

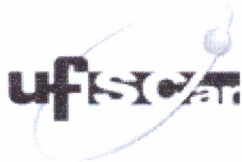
Luis Augusto da Silva *

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem

*** Bolsista: CAPES**

SÃO CARLOS
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luis Augusto da Silva, realizada em 16/12/2016:

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
UFSCar

Prof. Dr. Flávio César Vicentin
LNLS

Profa. Dra. Ione Iga
UFSCar

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me guiar ao longo desta jornada.

Ao Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem pela confiança e orientação, à Profa. Dra. Ione Iga, ao Prof. Dr. Lee Mu Tao, ao Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado, ao Prof. Dr. Gabriel L. C. de Souza, e todos que contribuíram para realização deste trabalho.

À minha esposa, amiga e companheira Tânia Alves.

Aos meus pais, Silvia Elena e Luis Carlos, pelo apoio e incentivo.

Aos técnicos do Departamento de Química, Ademir e Edilson, pelo suporte técnico de qualidade.

Aos colegas de laboratório.

À Universidade Federal de São Carlos, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À FAPESP (2015/08258-2) e CNPq pelo apoio financeiro.

À CAPES pela bolsa concedida.

Lista de Tabelas

5.1	Seções de choque parciais de ionização (SCPI) e total de ionização (SCTI) (10^{-16} cm ²) para a molécula de THF por impacto de elétrons medida no intervalo de 10 a 800 eV.	30
6.1	Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm ² /sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetona medidas nos intervalos de 10° a 120° e de 30 a 800 eV.	34
6.2	Seções de choque de diferenciais elástica (10^{-16} cm ² /sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de formiato de metila medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV. (Valores extrapolados são apresentados entre parênteses).	45
6.3	Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm ² /sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetato de etila medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV. (Valores extrapolados são apresentados entre parênteses).	51
6.4	Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm ² /sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetaldeído medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV.	57
6.5	Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm ² /sr) para espalhamento de elétrons por moléculas de dimetil dissulfeto medidas nos intervalos de 5° a 130° e de 30 a 800 eV.	63
6.6	Seções de choque integrais para espalhamento elástico de elétrons por moléculas de acetona, formiato de metila, acetato de etila, acetaldeído e dimetil dissulfeto no intervalo de energias de 30 a 800 eV em unidades de 10^{-16} cm ²	64

Lista de Figuras

1.1	Constituintes do DNA. (a) um nucleotídeo composto por um grupo fosfato, uma base nitrogenada (guanina) e desoxirribose. (b) THF: molécula modelo para a desoxirribose.	4
3.1	Diagrama esquemático do espectrômetro de massas por tempo de voo proposto por Wiley & McLaren ²⁴	8
3.2	Representação esquemática do espectrômetro de massas por tempo de voo. (1) canhão de elétrons, (2) agulha multicapilar para injeção de amostra, (3) coletor de Faraday, (4) região de aceleração, (5) tubo de voo e (6) detector de íons. O canhão de elétrons é composto por um filamento de tungstênio e duas fendas (G_1 e G_2) que definem o feixe de elétrons.	9
3.3	Representação esquemática do sistema de vácuo composto por duas bombas: a esquerda bomba difusora Varian VHS-6 e a direita bomba mecânica Edwards 30 two stages.	10
3.4	Representação esquemática da linha de gás e das válvulas de ajuste e controle: V_1 e V_2 são válvulas de ajuste fino. V_x , V_y , V_F e V_L são válvulas do tipo abre-fecha; B representa o manômetro de membrana capacitiva MKS Baratron.	12
3.5	Fluxograma esquemático de funcionamento do espectrômetro de massas por tempo de voo e partes eletrônicas utilizadas na aquisição dos dados experimentais.	14
3.6	Foto do espectrômetro de massa por tempo de voo do LCEF do DQ-UFSCar ²⁵	15
3.7	Representação esquemática do espectrômetro de elétrons. No interior da câmara de alto-vácuo há um canhão de elétrons,coletor de Faraday, um analisador de energia de elétrons e um multiplicador de elétrons, um detector de elétrons, sistema de bombeamento e agulha de injeção de amostra gasosa.	16
3.8	Foto do espectrômetro de elétrons construído no LCEF.	17

4.1	Representação esquemática da geometria de feixes cruzados	19
4.2	Gráfico da curva experimental de decaimento de pressão de THF e nitrogênio em função do tempo. ● dados experimentais do THF; ▲, dados experimentais do nitrogênio e —, equação de ajuste.	21
4.3	$R\sqrt{M}$ em função da pressão no reservatório de amostra para THF e nitrogênio. ●, dados experimentais do THF; ▲, dados experimentais do nitrogênio; —, equação de ajuste para THF e —, equação de ajuste para nitrogênio.	22
5.1	Espectro de massas e^- -THF a 70 eV comparado com os dados de Gallegos et al. ³³ e NIST ³⁴	23
5.2	Espectros de massas e^- -THF nas energias de 10, 15, 20, 50 e 70 eV com intensidades relativas.	24
5.3	Rendimento iônico para os cinco fragmentos mais abundantes gerados na colisões de elétrons com moléculas de THF comparado com medidas de Collin et al. ³⁵ de 10 até 50 (eV): ■ $C_4H_8O^+$ (72 u), ● $C_4H_7O^+$ (71 u), ▲ $C_3H_6^+$ (42 u), ▼ $C_3H_5^+$ (41 u), ▲ $C_2H_3^+$ (27 u).	25
5.4	Seções de choque parciais de ionização de todos os fragmentos observados no espectro de massas e^- -THF na faixa de energias de 10 até 800 eV: $C_4H_8O^+$ (72 u); $C_4H_7O^+$ (71 u); $C_2H_4O^+$ (44 u); $C_2H_3O^+$ (43 u); $C_3H_6^+$ (42 u); $C_3H_5^+$ (41 u); $C_3H_4^+$ (40 u); $C_3H_3^+$ (39 u); CH_3O^+ (31 u); CHO^+ (29 u); $C_2H_4^+$ (28 u); $C_2H_3^+$ (27 u) e $C_2H_2^+$ (26 u).	26
5.5	Seções de choque parciais de ionização para os cinco fragmentos principais no espectro de massas de e^- -THF: ■ $C_4H_8O^+$ (72 u), ● $C_4H_7O^+$ (71 u), ▲ $C_3H_6^+$ (42 u), ▼ $C_3H_5^+$ (41 u), ▲ $C_2H_3^+$ (27 u).	27
5.6	Dados de SCTI para e^- -THF. ●, dados atuais; ▲, Fuss et al. ³⁸ ; ▼, Bull et al. ³⁷ ; — cálculo teórico realizado na aproximação BEB ³⁹	28
5.7	Dados de SCTI para e^- -THF. ●, SCTI; ●, SCTI + SCI; ▼, Fuss et al. ³⁸ ; — cálculo teórico realizado na aproximação BEB ³⁹ ; — cálculo teórico do IAM-AR.	29
6.1	Seções de choque diferenciais elástica e^- -Ar (a) 100 eV (b) 500 eV. Os dados atuais estão representados por ●, os dados de DuBois ⁴¹ por ■ e a linha tracejada o cálculo teórico.	32
6.2	Estrutura tridimensional da molécula de acetona. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.	33

6.3	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 30 eV (b) 50 eV. Linha tracejada corresponde ao cálculo IAM, linha cheia ao cálculo MCOP e círculos ao resultado experimental.	35
6.4	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.	36
6.5	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.	37
6.6	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV	38
6.7	Estrutura tridimensional da molécula de formiato de metila. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.	40
6.8	Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.	41
6.9	Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.	42
6.10	Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.	43
6.11	Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.	44
6.12	Estrutura tridimensional da molécula de acetato de etila. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.	46
6.13	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.	47
6.14	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.	48
6.15	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.	49
6.16	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.	50
6.17	Estrutura tridimensional da molécula de acetaldeído. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.	52
6.18	Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV. X, Gauf et al ⁴⁰	53

6.19 Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.	54
6.20 Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.	55
6.21 Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.	56
6.22 Estrutura tridimensional da molécula de dimetil dissulfeto. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e os átomos de enxofre por esferas amarelas. . . .	58
6.23 Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.	59
6.24 Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.	60
6.25 Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.	61
6.26 Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.	62
6.27 Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de (a) acetona e (b) formiato de metila. Linha tracejada corresponde ao cálculo IAM (regra da aditividade), linha cheia ao cálculo MCOP e círculos ao resultado experimental.	65
6.28 Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de (a) acetato de etila e (b) acetaldeído. Idem Fig 6.27 mas para (a) acetato de etila e (b) acetaldeído, cálculo MCOP ausente.	66
6.29 Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de dimetil dissulfeto (DMDS). Idem Fig 6.27 para dimetil dissulfeto.	67

Resumo

DINÂMICA DE COLISÕES ELETRÔNICAS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS VOLÁTEIS: SEÇÕES DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO E DIFERENCIAIS ELÁSTICAS.

Neste trabalho apresentamos uma investigação experimental dos processos de ionização dissociativa induzida por impacto de elétrons em moléculas de tetraidrofurano (THF). Especificamente, dados de seções de choque total de ionização (SCTI) e seções de choque parciais de ionização (SCPI) foram determinadas na região de energias entre 10 e 800 eV. Na mesma região de energias também foram realizadas medidas de seções de choque diferenciais (SCD) para o espalhamento elástico de elétrons para diversas espécies orgânicas voláteis: acetona, formiato de metila, acetato de etila, acetaldeído e dimetil dissulfeto. Os experimentos foram realizados utilizando o espectrômetro de massas por tempo de voo e o espectrômetro de espalhamento elástico de elétrons de energias intermediárias, ambos desenvolvidos no Laboratório de Colisões Eletrônicas e Fotônicas (LCEF) do Departamento de Química da UFSCar. Os valores absolutos das seções de choque foram obtidos com o emprego da técnica de fluxo relativo (TFR). Com exceção dos dados de SCTI para a molécula de THF todos os dados experimentais obtidos no presente trabalho são inéditos na literatura. Os resultados experimentais foram comparados com resultados teóricos gerados dentro da aproximação de encontro binário (Binary-Encounter-Bethe/BEB), cálculos obtidos dentro da aproximação de átomos independentes (IAM), bem como outros resultados obtidos por pesquisadores teóricos ligados ao nosso grupo de pesquisa. Comparado com o cálculo BEB nossos resultados de SCTI estão sistematicamente mais altos, mas em boa concordância com outros resultados experimentais disponíveis. Para as SCD em geral os dados experimentais apresentam boa concordância com os resultados teóricos.

Abstract

ELECTRONIC COLLISIONS WITH VOLATILE ORGANIC MOLECULES: IONIZATION AND ELASTIC DIFFERENTIAL CROSS SECTIONS. In this work we report an experimental investigation of the dissociative ionization processes induced by electron impact in tetrahydrofuran molecules (THF). Specifically, total ionization cross sections (TICS) and partial ionization cross sections (PICS) were determined in the 10 to 800 eV energy range. Also, same energy range differential cross sections (DCS) were measured for the elastic scattering of electrons for various volatile organic species: acetone, methyl formate, ethyl acetate, acetaldehyde and dimethyl disulfide. The experiments were performed using a Time-Of-Flight (TOF) mass spectrometer and an electron scattering spectrometer, both developed at the Laboratory of Electronic and Photonic Collisions (LCEF) of the Department of Chemistry at UFSCar, São Carlos, Brazil. The absolute values of the cross sections were obtained by the relative flow technique (RFT). Except for the TICS of THF molecule, there are not previous data reported in the literature for comparison with our results. The present experimental data were compared with results obtained in the theoretical frame of the Binary Encounter-Bethe (BEB), calculations performed in the frame of the independent atoms model (IAM) and other calculated results available in the literature. Compared with BEB results our experimental TICS are systematically higher, but in good agreement with other previous experimental data available. Our DCS experimental data, in general show good agreement with the theoretical results.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Interação elétron-molécula	1
1.2	Seções de choque de interação	2
1.3	O contexto atual da interação de elétrons com moléculas orgânicas	3
2	Objetivos	6
3	Descrição do aparato experimental	7
3.1	Espectrômetro de massa por tempo de voo	7
3.1.1	Sistema de vácuo	10
3.1.2	Produção do feixe gasoso	10
3.1.3	Produção do feixe eletrônico e extração de íons	12
3.1.4	Eletrônica de aquisição	13
3.2	Espectrômetro de espalhamento de elétrons	16
3.2.1	Canhão de elétrons e coletor de Faraday	16
3.2.2	Linha de gás e sistema de vácuo	17
3.2.3	Analisador de elétrons	17
4	Procedimento experimental	18
4.1	Técnica de Fluxo Relativo (TFR)	18
4.2	Determinação do fluxo gasoso	20
5	Seção de Choque de Ionização	23
5.1	Seção de Choque Parcial de Ionização (SCPI)	23
5.2	Seção de Choque Total de Ionização (SCTI)	27
6	Seção de Choque Elástica	31
6.1	Seção de Choque Diferencial (SCD)	31
6.1.1	Certificação do aparato experimental	31
6.1.2	Acetona	33

6.1.3	Formiato de metila	39
6.1.4	Acetato de etila	46
6.1.5	Acetaldeído	52
6.1.6	Dimetil dissulfeto (DMDS)	58
6.2	Seção de Choque Integral Elástica (SCI)	64
7	Conclusão	68
	Referências Bibliográficas	70

Capítulo 1

Introdução

1.1 Interação elétron-molécula

A interação de elétrons com átomos e moléculas tem sido objeto de estudos há muitos anos sendo um campo de pesquisa relevante¹⁻⁴. Quando um elétron de energia (E_0) incide sobre uma molécula podem ocorrer diferentes processos de interação, dependendo da natureza da molécula e também da energia do elétron incidente. Esses processos ocorrem com probabilidades distintas descritas pelas seções de choque de interação, sendo essas grandezas, portanto, de interesse físico-químico. Em geral podemos enumerar os seguintes processos de interação elétron-molécula:

1. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E_0) + AB$ (espalhamento elástico)
2. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E) + AB^*$ (excitação eletrônica)
3. $e^-(E_0) + AB_{v,J} \longrightarrow e^-(E) + AB_{v',J'}$ (excitação vibracional e/ou rotacional)
4. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow e^-(E) + A + B$ (dissociação neutra)
5. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow A^- + B$ (captura eletrônica dissociativa)
6. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow 2e^- + AB^+$ (ionização)
7. $e^-(E_0) + AB \longrightarrow 2e^- + A + B^+$ (ionização dissociativa)

O espalhamento elástico (1) tem a maior probabilidade de ocorrência e dentre todos os mecanismos listados é um dos mais estudados. Deve-se notar que no espalhamento elástico o elétron incidente cede energia para os graus de liberdade internos da molécula (AB), sendo afetada apenas a direção de seu momento linear. Esse mecanismo tem muita importância na descrição de fenômenos de transporte em um dado meio material. Já nos mecanismos descritos de (2) a (7), denominados de maneira

geral como inelásticos, o elétron incidente cede efetivamente uma certa quantidade de energia aos graus internos da molécula, sendo esse montante usado para caracterizar o processo que foi deflagrado. Por exemplo, a troca de energia entre o elétron incidente (E_0) e a molécula na ordem de alguns eV pode promover a molécula de seu estado fundamental para um estado eletrônico excitado (2). Da mesma forma, a troca de energia pode ser suficiente para remover um elétron da molécula caracterizando o processo de ionização da mesma (6). Ao ionizar-se, a molécula pode ser preservada ou promovida a um estado iônico dissociativo após a clivagem de ligações (7). Como já mencionado, cada um dos mecanismos descritos acima ocorrem com uma certa probabilidade, quantificadas através das seções de choque de interação definidas a seguir.

1.2 Seções de choque de interação

A Seção de Choque Diferencial (SCD) está associada à probabilidade de elétrons com energia E_0 serem defletidos em uma direção definida pelos ângulos θ e ϕ em relação à direção do feixe incidente e dentro de um certo ângulo de aceitação $d\Omega$ ⁵:

$$dI_d = NI_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega, \quad (1.1)$$

onde dI_d corresponde à intensidade de elétrons defletidos (s^{-1}), N corresponde ao número de centros espalhadores, I_0 representa a intensidade de elétrons incidentes, e $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ representa a SCD ($cm^2 \cdot sr^{-1}$).

A Seção de Choque Integral (SCI), para um determinado mecanismo de interação, está associada a probabilidade do elétron ser espalhado em qualquer ângulo, dependendo apenas da energia E_0 , sendo obtida através da integração da SCD. Como a SCD é independente do ângulo ϕ , tem-se que:

$$\sigma(E_0) = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \right) \text{sen}\theta d\theta. \quad (1.2)$$

Por exemplo, no contexto do mecanismo de ionização dissociativa, a seção de choque parcial de ionização (SCPI) refere-se à uma seção de choque integral que descreve a probabilidade da formação de um dado fragmento iônico em função da energia do elétron incidente. A SCPI abrange todos os processos de fragmentação que contribuem para o aparecimento de um determinado íon. A soma de todas as SCPI nos fornece Seção de Choque Total de Ionização (SCTI) que é a probabilidade de formação de íons independente da razão massa/carga, sendo dada por:

$$\sigma_{TI}(E_0) = \sum_i (\sigma_{PI})_i z_i, \quad (1.3)$$

onde σ_{TI} é a SCTI, σ_{PI} é a SCPI e z_i é a carga do íon.

A soma de todas as seções de choque que descrevem os processos inelásticos (excitação eletrônica, captura eletrônica dissociativa, ionização, etc.) com a seção de choque integral elástica resulta na Seção de Choque Total (SCT), que é a probabilidade total de interação:

$$\sigma_T(E_0) = \sum_j \sigma_j(E_0), \quad (1.4)$$

onde σ_T representa a SCT, e σ_j representa a seção de choque integral de cada mecanismo de interação possível.

1.3 O contexto atual da interação de elétrons com moléculas orgânicas

O principal atrativo no estudo de fenômenos induzidos por colisões eletrônicas com moléculas biológicas se deu em virtude de descobertas de que os elétrons de baixas energias, tipicamente menores que 30 eV, podem induzir clivagem da simples ou dupla fita do DNA^{6,7}. Esse fato tem estimulado um interesse considerável, tanto experimental como teórico, no estudo das interações de elétrons com moléculas de DNA e RNA. De fato, radiação ionizante (raios-x, raios- γ , etc.) é amplamente utilizada na medicina. A radioterapia é uma forma de tratamento do câncer e para cada tratamento específico um médico especialista determina uma série de parâmetros que em última análise levarão à escolha da dose de energia a qual o paciente estará sujeito⁸. Ao entrar no corpo, a radiação ionizante de alta energia promove a termólise, que rapidamente através de vários processos de espalhamento, liberam grandes quantidades de elétrons secundários de baixa energia. Esses elétrons interagem com as moléculas do meio tais como os açúcares⁹ e as bases nitrogenadas^{10,11} conduzindo a clivagem ou a formação de radicais livres que podem em seguida reagir quimicamente ocasionando danos estruturais severos. No entanto, há muitas perguntas não respondidas sobre a interação de elétrons com biomoléculas, porque a ciência por trás dos processos que ocorrem no nível atômico e molecular para o problema em questão permanece ainda bastante desconhecida, principalmente em relação à efetiva contribuição de cada um dos mecanismos acima listados.

As dificuldades em se obter dados experimentais acurados sobre as seções de

choque de colisões eletrônicas com macromoléculas complexas como DNA ocorrem principalmente devido à impossibilidade de isolarmos essas moléculas ao ponto de permitir o estudo da colisão de elétrons com esse alvo isolado. A volatilidade nula dessas espécies impede seu estudo em fase gasosa. Por outro lado, quando aquecidas há riscos de degradação e mudanças estruturais. Uma alternativa coerente e viável para o estudo de processos de colisões de elétrons com macromoléculas de DNA é escolher partes menores constituintes tal como tetrahidrofurano (THF). Essa molécula pode ser considerada um análogo apropriado para os anéis de açúcar (ribose ou desoxirribose) contidos na estrutura do DNA/RNA.

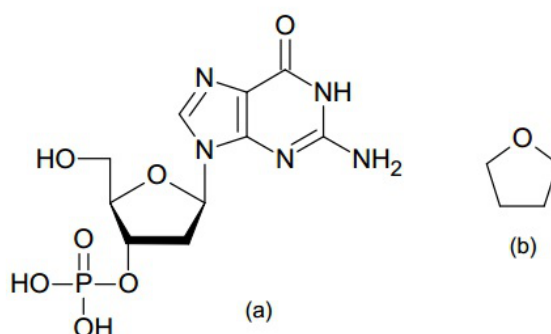


FIGURA 1.1: Constituintes do DNA. (a) um nucleotídeo composto por um grupo fosfato, uma base nitrogenada (guanina) e desoxirribose. (b) THF: molécula modelo para a desoxirribose.

O THF também tem algumas propriedades físico-químicas que o tornam uma espécie interessante para investigar a partir de uma perspectiva mais fundamental, pois trata-se de um composto orgânico heterocíclico contendo um grupo éter, com um átomo de oxigênio disponível para a formação de ligação de hidrogênio. Esta peculiaridade em sua estrutura o torna um dos mais polares dos éteres simples¹².

Em face do exposto, é evidente que processos de colisão de elétrons com moléculas de THF são um interessante objeto de estudo¹²⁻¹⁴. Entretanto, a literatura envolvendo processos de colisões com moléculas dessa natureza, ou seja, biomoléculas, ainda é bastante escassa¹⁰⁻¹⁵. Em geral, trabalhos encontrados na literatura tem se limitado ao estudo dos processos de espalhamento elástico de elétrons. Até onde temos conhecimento, nenhum trabalho é encontrado na literatura voltado para a obtenção das seções de choque parcial de ionização (SCPI) em função da energia de impacto do elétron incidente para a espécie molecular em questão. Também não há trabalhos dedicados a obtenção de seções de choque de interação para outras espécies orgânicas de interesse, tais como dimetil dissulfeto (DMDS). O interesse nessa molécula reside no fato de que ela possui uma ligação S-S idêntica à encontrada em

algumas proteínas.

O estudo da interação de elétrons com moléculas orgânicas também tem encontrado aplicações no contexto astroquímico. Atualmente, mais de 150 moléculas diferentes foram identificadas no meio interestelar incluindo espécies orgânicas tais como hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas e ésteres¹⁶. A origem e estabilidade dessas moléculas têm sido objeto de intensa investigação¹⁶⁻²², particularmente de espécies consideradas pré-bióticas¹⁷⁻²⁰. Simulações em laboratório têm mostrado a importância da fotoquímica na região do ultravioleta para a produção de moléculas complexas na superfície dos grãos de poeira existentes nas nuvens interestelares¹⁸⁻²¹. Entretanto, estudos fotoquímicos não têm sido capazes de revelar toda a complexidade do problema²⁰. Há uma grande lacuna de conhecimento entre os eventos primários induzidos pela radiação eletromagnética existente no meio interestelar e a série de eventos secundários que efetivamente são responsáveis pelas reações químicas que levam ao aparecimento de novas espécies. Entre esses eventos secundários, acredita-se que a química induzida por elétrons deve ter um papel central e a necessidade de se compreender isso foi recentemente apontado por Mazon²³ como sendo o desafio da astroquímica para a próxima década.

Em vista disso, há necessidade de dados de seções de choque confiáveis para uma ampla variedade de espécies moleculares visando compor um banco de dados confiável de seções de choque de interação elétron-molécula para diversos processos incluindo espalhamento elástico, ionização, ionização dissociativa etc., na região de energias entre 1 e 1000 eV. O conhecimento acurado de todos esses processos é vital para uma compreensão detalhada em nível molecular sobre os mecanismos de degradação induzidos pela exposição à radiação ionizante e mediados por interações com elétrons secundários de baixas energias.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar os processos de interação de elétrons de energias intermediárias (10-800 eV) com moléculas orgânicas voláteis cujos mecanismos de ionização dissociativa e processos de espalhamento elástico ainda não haviam sido descritos na literatura nessa região de energia. O interesse nos mecanismos de ionização decorre de sua importância na formação de novas espécies iônicas de alta reatividade. O mecanismo de espalhamento elástico, por outro lado, está ligado com a mudança de direção do elétron espalhado, estando, portanto, intimamente relacionado com as propriedades de transporte de energia em um meio material. Assim sendo, um dos objetivos foi a determinação experimental das seções de choque de ionização parcial (SCPI) e das seções de choque de ionização total (SCTI) para a molécula de THF de grande interesse biológico. Além disso, pretendeu-se a obtenção experimental de dados de seções de choque diferenciais (SCD) para o espalhamento elástico de elétrons na região de 30 a 800 eV para outras espécies de interesse, sendo que neste trabalho foram estudadas as moléculas de acetona, formiato de metila, acetato de etila, acetaldeído e dimetil dissulfeto.

Capítulo 3

Descrição do aparato experimental

Neste capítulo serão apresentados os detalhes dos aparatos experimentais utilizados para realizar o estudo dos processos de interação de elétrons com moléculas orgânicas voláteis apresentados neste trabalho. Para estudar os processos inelásticos, mais especificamente a ionização e a dissociação de THF utilizou-se um espectrômetro de massa por tempo de voo do tipo Wiley & McLaren²⁴. Essencialmente, o espectrômetro é construído por um canhão de elétrons, um coletor de Faraday, uma agulha multicapilar para injeção da amostra, uma região de extração e aceleração, um tubo de voo e detector de íons. Para o estudo do processo de espalhamento elástico utilizou-se um espectrômetro de elétrons constituído por um canhão de elétrons e coletor de Faraday, agulha injetora de amostra, analisador e detector de elétrons. Os dois espectrômetros foram desenvolvidos e discutidos anteriormente em outras dissertações e teses, no Laboratório de Colisões Eletrônicas e Fotônicas do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.1 Espectrômetro de massa por tempo de voo

Em 1955, Wiley & McLaren²⁴ propuseram um espectrômetro de massas por tempo de voo com focalização espacial que apresenta uma melhora significativa na qualidade de resolução comparada com equipamentos semelhantes que tem apenas uma região de aceleração. No espectrômetro proposto por estes autores, representado esquematicamente na Fig. 3.1, os íons são submetidos a duas regiões de campos elétricos homogêneos E_s e E_d e uma região livre de campo. Os campos elétricos homogêneos são estabelecidos através da aplicação de tensões às grades planas separadas pelos espaçamentos $2s$ e d (vide figura 3.1). Um íon com massa m e carga q formado na posição s dentro da região de colisão com energia inicial U_0 será acelerado devido ação dos campos E_s e E_d adquirindo uma energia final dada por:

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d, \quad (3.1)$$

O tempo de voo total é expresso por:

$$T(U_0, s) = T_s + T_d + T_D, \quad (3.2)$$

onde T_s é o tempo de voo na região de colisão, T_d é o tempo de voo na região d e T_D é o tempo requerido para percorrer a região livre de campo (tubo de voo). Pode-se mostrar que:

$$T_s = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_s} \left[(U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \pm U_0^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.3)$$

$$T_d = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_d} \left[U^{\frac{1}{2}} - (U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.4)$$

$$T_D = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{2U^{\frac{1}{2}}} D, \quad (3.5)$$

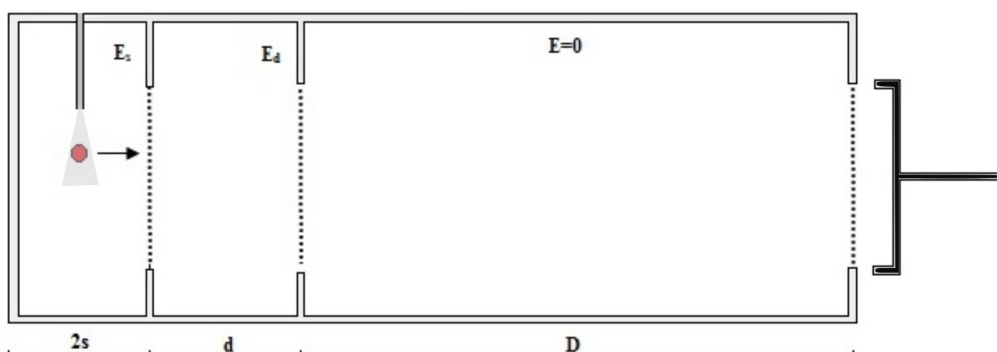


FIGURA 3.1: Diagrama esquemático do espectrômetro de massas por tempo de voo proposto por Wiley & McLaren²⁴.

Uma aproximação razoável consiste em considerar $U_0 = 0$ levando a:

$$U_t = qs_0E_s + qdE_d, \quad (3.6)$$

onde s_0 é a posição de formação do íon. Neste caso o tempo de voo total pode ser escrito como:

$$T(0, s_0) = 1,02 \left(\frac{m}{2U_t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2k_0^{\frac{1}{2}} s_0 + \frac{2k_0^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}} + 1} d + D, \right) \quad (3.7)$$

onde:

$$k_0 = (s_0 E_s + d E_d) / s_0 E_s. \quad (3.8)$$

Nota-se que o tempo de voo T depende além dos campos E_s e E_d , da razão m/q do íon, e dos parâmetros geométricos que definem o espectrômetro. A geometria e os campos aplicados são determinados impondo-se a condição de focalização dada por Wiley & McLaren²⁴: $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{U_0=0}$. O espectrômetro de massas por tempo de voo utilizado neste trabalho opera de acordo com essa condição, a qual implica em uma dada configuração geométrica. Em nosso caso as regiões $2s$, d e D possuem 1 cm, 1,1 cm e 24,85 cm, respectivamente.

Na Figura 3.2 mostra-se uma representação do espectrômetro de massa usado neste trabalho com destaque para os principais elementos enumerados de 1 a 6: (1) canhão de elétrons, (2) agulha multicapilar para injeção de amostra, (3) coletor de Faraday, (4) região de aceleração dos íons, (5) tubo de voo e (6) detector de íons. O canhão de elétrons encontra-se alinhado e no mesmo plano do coletor de Faraday. Perpendicular a este plano é posicionado a agulha multicapilar responsável pela formação do feixe de amostra em fase gasosa.

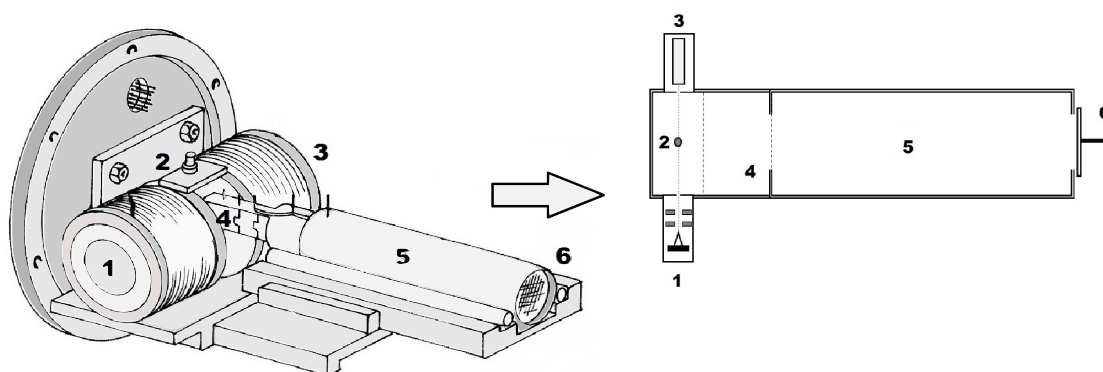


FIGURA 3.2: Representação esquemática do espectrômetro de massas por tempo de voo. (1) canhão de elétrons, (2) agulha multicapilar para injeção de amostra, (3) coletor de Faraday, (4) região de aceleração, (5) tubo de voo e (6) detector de íons. O canhão de elétrons é composto por um filamento de tungstênio e duas fendas (G_1 e G_2) que definem o feixe de elétrons.

3.1.1 Sistema de vácuo

O espectrômetro de massa encontra-se no interior de uma câmara experimental de alto-vácuo mantido por uma bomba difusora Varian VHS-6 e uma bomba mecânica Edwards 30 Two Stages ilustradas na Fig. 3.3. A bomba mecânica possui dupla função: além de realizar bombeamento da câmara experimental, é utilizada também para bombeamento da linha de gás, que será descrita a seguir. Entre a câmara experimental e a bomba difusora há uma válvula gaveta de acionamento eletropneumático, cuja função é isolar câmara do sistema de bombeamento durante as manutenções do espectrômetro e por questão de segurança, caso ocorra algum imprevisto, isolar a câmara experimental afim de evitar qualquer dano ao equipamento.

A pressão na câmara experimental é monitorada através de uma válvula de ionização do tipo Bayard-Alpert, acoplada a um medidor da marca Veeco Instruments Inc. modelo RG1000 capaz de fornecer leituras de pressão da ordem de 10^{-10} a 10^{-5} Torr. A pressão de fundo da câmara experimental (sem admissão de amostra) é da ordem de $1,0 \times 10^{-7}$ Torr. Durante a realização das medidas com a admissão de amostra a pressão típica é de $1,0-3,0 \times 10^{-6}$ Torr.



FIGURA 3.3: Representação esquemática do sistema de vácuo composto por duas bombas: a esquerda bomba difusora Varian VHS-6 e a direita bomba mecânica Edwards 30 two stages.

3.1.2 Produção do feixe gasoso

A admissão de amostra na câmara experimental é realizado através de uma linha de gás construída em aço inoxidável não magnético, representada esquematicamente

na Fig. 3.4. As válvulas V_1 e V_2 são válvulas de ajuste fino do tipo agulha (Vacuum Generators Hastings MD6) e permitem controlar o fluxo de duas amostras simultaneamente. As válvulas V_x e V_y (Nupro SS-4H) são utilizadas para o bombeamento da linha de gás e do porta-amostra através de uma bomba mecânica afim de eliminar possíveis contaminantes que podem estar dissolvidos nas amostras, em geral contaminantes atmosféricos. O porta-amostra consiste de um tubo de vidro com diâmetro diâmetro de 1/4" e aproximadamente 15 cm. A purga da amostra é realizada através de ciclos de congelamento com nitrogênio líquido, bombeamento e aquecimento. Em geral de 3 a 4 ciclos são suficientes para purificar a amostra. É imprescindível garantir a máxima pureza da amostra para evitar equívocos e obter resultados experimentais com boa acurácia e confiabilidade.

As válvulas V_F e V_L são do tipo abre-fecha (Nupro SS-4BW). A válvula V_L é utilizada para controlar o fluxo de amostra por uma entrada lateral da câmara e V_F para controlar o fluxo de amostra através de uma agulha multicapilar responsável pela formação do feixe gasoso. A válvula V_L é mantida aberta apenas na etapa inicial de admissão da amostra na câmara, para facilitar a estabilização da pressão dentro da câmara. Após a estabilização V_L é fechada e a admissão de amostra passa a ser feita apenas pela V_F , produzindo o feixe gasoso. O feixe é formado pela efusão de gás na agulha multicapilar constituída por microcapilares com diâmetros individuais $d = 50 \mu\text{m}$ e comprimento $L = 5 \text{ mm}$ resultando em uma razão de aspecto $\gamma = d/L = 0,01$. O diâmetro externo da agulha injetora é de 1 mm. A agulha multicapilar fornece feixes gasosos com boas propriedades de colimação. A pressão absoluta na linha gás é medida através de um manômetro de membrana capacitiva MKS Baratron 122-BA (0-10 Torr) representado na Fig. 3.4 por B.

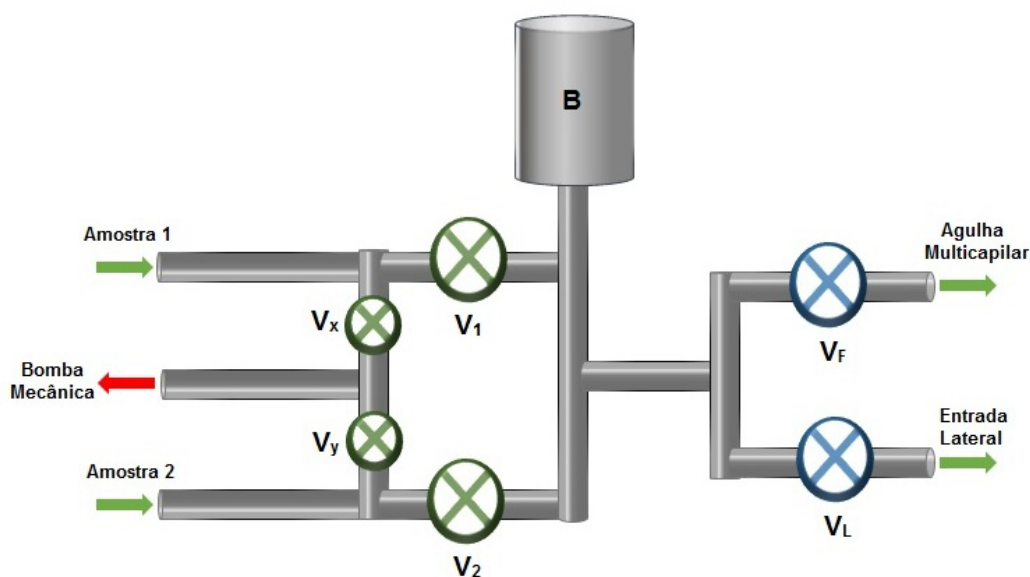


FIGURA 3.4: Representação esquemática da linha de gás e das válvulas de ajuste e controle: V_1 e V_2 são válvulas de ajuste fino. V_x , V_y , V_F e V_L são válvulas do tipo abre-fecha; B representa o manômetro de membrana capacitiva MKS Baratron.

3.1.3 Produção do feixe eletrônico e extração de íons

Na Fig. 3.5 mostra-se uma representação esquemática do funcionamento do espectrômetro por tempo de voo. O feixe eletrônico é produzido por um canhão de elétrons pulsado, composto por um filamento de tungstênio e duas fendas G_1 e G_2 com diâmetros de 1,5 e 1,0 mm, respectivamente, responsáveis pela definição do feixe de elétrons (vide Fig. 3.2). O filamento de tungstênio é aquecido através da passagem de corrente de até 2.0 A, que promove a emissão termoiônica de elétrons. Uma fonte KEPCO ATE 6-5M é utilizada para fornecer a corrente necessária para o aquecimento do filamento. O filamento é o elemento mais negativo do canhão e é alimentado por uma fonte de alta tensão KEPCO APH2000 (a qual define a energia do feixe). O canhão de elétrons é envolvido por um solenóide capaz de produzir campos da ordem de 100 G possibilitando a colimação magnética do feixe de elétrons, se necessária.

Para a operação do canhão no modo pulsado inicialmente aplica-se uma tensão negativa ao elemento G_1 de forma a cortar o fluxo de elétrons. Um gerador de pulsos (HP 214B) é então usado para fornecer pulsos positivos ao elemento G_1 compensando a tensão de corte restaurando o feixe de elétrons que agora apresenta uma estrutura temporal pulsada. Essa estrutura temporal é necessária para a realização de experimentos de medida de tempo de voo. Neste trabalho foram utilizados pulsos com largura de 50 ns e período de 300 μ s. A intensidade do feixe eletrônico foi continuamente monitorada por um coletor de Faraday apresentando valores tipicamente entre

1 e 100 nA medidas com o emprego de um eletrômetro (Keithley 614)²⁵.

O sinal proveniente do gerador de pulsos que alimenta G_1 é enviado também à eletrônica de aquisição de dados conforme descrito a seguir fornecendo a base temporal para a medida dos tempos de voo. Por outro lado, o sinal também é enviado para um gerador de atraso cuja saída serve de referência para a aplicação das tensões nas grades responsáveis pela extração dos íons gerados na região de colisão. Neste trabalho utilizamos um atraso de 150 ns entre os pulsos de elétrons e a aplicação das tensões de extração.

3.1.4 Eletrônica de aquisição

Na Fig. 3.5 também se observa uma representação da eletrônica de aquisição de dados. O detector usado neste trabalho foi um Channeltron Philips X818BL. O Channeltron nada mais é que um tubo cilíndrico cuja superfície interna é revestida por um material semicondutor. Quando é aplicada uma diferença de potencial nas extremidades do tubo, o mesmo comporta-se como um dinodo. A eficiência de detecção varia em função da diferença de potencial aplicado. Assim sendo, é necessário encontrar experimentalmente o valor de tensão que garanta a máxima eficiência de detecção para todos os íons independente da sua razão massa/carga. O sinal de saída do Channeltron é amplificado por um pré-amplificador EG&G ORTEC 113. Após a amplificação o sinal passa por um discriminador de fração constante CFD EG&G ORTEC 473A para eliminar ruídos eletrônicos. O sinal proveniente do CFD constitui o sinal de parada (stop) para um conversor de tempo em amplitude (Time-to-Amplitude Converter - TAC) EG&G ORTEC 567. O gerador de pulsos que alimenta o canhão de elétrons também fornece o sinal inicial (start) ao TAC, como mencionado anteriormente. A diferença entre o sinal start e o sinal stop corresponde ao tempo de voo do íon em análise que é convertido pelo TAC em um pulso com uma amplitude proporcional à essa diferença temporal. Os sinais de saída do TAC são acumulados em um analisador multicanal NORLAND 5500 no modo de análise de altura de pulso (PHA). Neste modo a intensidade de um íon em função do seu tempo de voo é dada através de um histograma representando o espectro de massas da amostra²⁵.

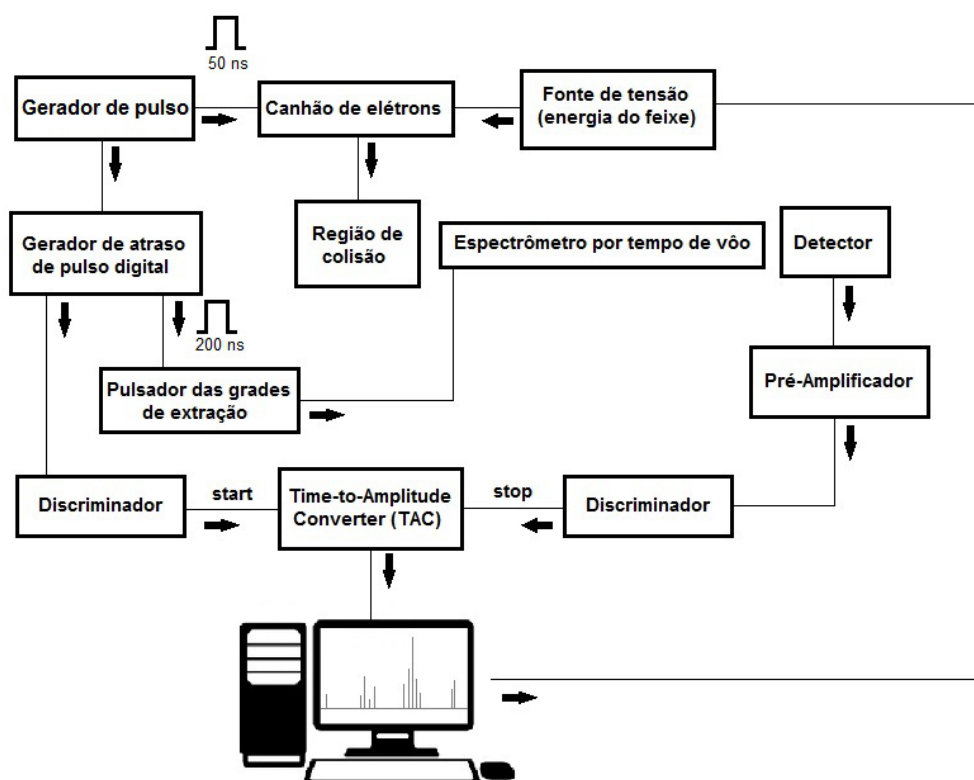


FIGURA 3.5: Fluxograma esquemático de funcionamento do espectrômetro de massas por tempo de voo e partes eletrônicas utilizadas na aquisição dos dados experimentais.



FIGURA 3.6: Foto do espectrômetro de massa por tempo de voo do LCEF do DQ-UFSCar²⁵.

3.2 Espectrômetro de espalhamento de elétrons

O espectrômetro utilizado nas medidas experimentais de seções de choque diferenciais elásticas foi desenvolvido no laboratório de Colisões Eletrônicas e Fotônicas do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos^{26, 27}. Na Fig. 3.7 mostra-se uma ilustração esquemática desse espectrômetro composto essencialmente por um canhão de elétrons, um analisador de energia de elétrons do tipo campo retardador, um detector de elétrons (channeltron), coletor de Faraday e uma agulha para a produção do feixe gasoso. A agulha encontra-se perpendicularmente ao plano formado pelo canhão e o analisador definindo a geometria de feixes cruzados. O canhão de elétrons pode ser movimentado em um intervalo de 5° a 130° em torno da região de colisão definida pela intersecção dos feixes eletrônico e gasoso.

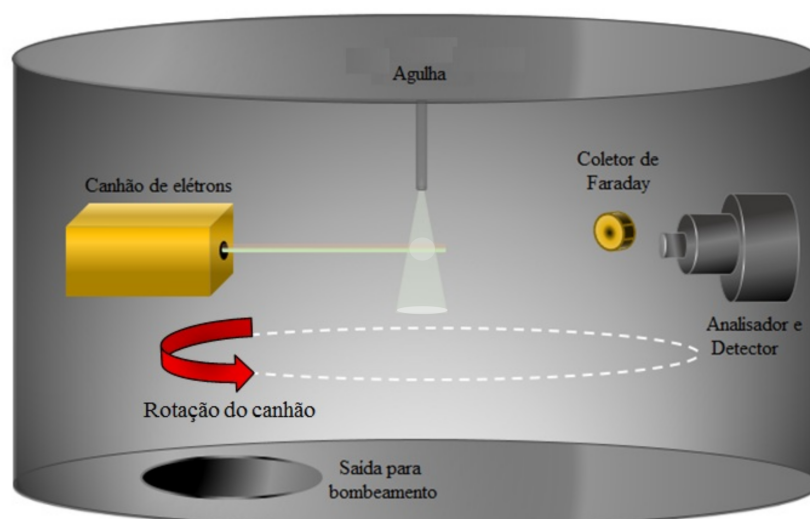


FIGURA 3.7: Representação esquemática do espectrômetro de elétrons. No interior da câmara de alto-vácuo há um canhão de elétrons, coletor de Faraday, um analisador de energia de elétrons e um multiplicador de elétrons, um detector de elétrons, sistema de bombeamento e agulha de injeção de amostra gasosa.

3.2.1 Canhão de elétrons e coletor de Faraday

Assim como no espectrômetro de massa o feixe de elétrons é obtido por efeito termoiônico em um filamento de tungstênio. Entretanto, neste caso o canhão é formado por um dispositivo extrator do tipo triodo e uma lente de focalização do tipo Einzel sendo capaz de produzir feixes de elétrons na faixa de energias de 30 a 1000 eV com

intensidades de ordem de nA. A intensidade do feixe é monitorada com o emprego de um coletor de Faraday.

3.2.2 Linha de gás e sistema de vácuo

A linha de gás do espectrômetro de elétrons é similar a do espectrômetro de massa por tempo de voo, a única diferença é a introdução de uma válvula do tipo abre-fecha adicional para controlar o fluxo de amostras pouco voláteis, ao invés de uma válvula de ajuste fino. Esta modificação foi necessária, pois ao longo deste trabalho encontramos dificuldades em produzir feixes gasosos estáveis de amostras pouco voláteis.

O sistema de vácuo é idêntico ao utilizado no espectrômetro de massa por tempo de voo, composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica.

3.2.3 Analisador de elétrons

O analisador de elétrons empregado é do tipo campo retardador e tem a finalidade de selecionar apenas os elétrons espalhados elasticamente. Essencialmente, o dispositivo é formado por uma grade de alta transparência na qual é aplicada uma tensão 2 a 3 V menor que aquela que define a energia do feixe. Esse dispositivo possui uma resolução típica de $1,5 \text{ eV}^{26}$. Assim sendo, as SCD elásticas obtidas com o emprego desse analisador são vibracionalmente e rotacionalmente não resolvidas, visto que apenas as excitações eletrônicas podem ser discriminadas com essa resolução.



FIGURA 3.8: Foto do espectrômetro de elétrons construído no LCEF.

Capítulo 4

Procedimento experimental

4.1 Técnica de Fluxo Relativo (TFR)

Uma vez determinada a intensidade de elétrons espalhados em uma dada energia se faz necessária a conversão desses dados de escala arbitrária (valores relativos de intensidades espalhadas) para escala absoluta (valores reais de seções de choque). Neste trabalho, para a realização desse procedimento utilizou-se a técnica de fluxo relativo (TFR) originalmente proposta por Srivastava et al.²⁸.

De acordo com Nickel et al.²⁹, considerando-se uma geometria de feixes cruzados (Fig. 4.1), a intensidade de elétrons espalhados I em função da energia E é expressa por:

$$I(E, \theta) = \frac{\sigma}{v} \eta \beta, \quad (4.1)$$

onde σ (cm²) é a seção de choque de interação elétron-molécula e v (cm.s⁻¹) é a velocidade média das moléculas no feixe gasoso (relacionada com a pressão do gás). A função η representa a eficiência de detecção e β (cm⁻¹) é uma função geométrica relacionada com a região de colisão definida pela interseção entre o feixe de elétrons e do feixe gasoso, sendo dada por:

$$\beta = \int_{V,E} F(E, \vec{r}) \Delta\Omega(\vec{r}) \sum_{i=1} \frac{I(\Phi)}{R^2} dE dV, \quad (4.2)$$

onde $F(E, \vec{r})$ representa a função distribuição do feixe de elétrons, $\Delta\Omega(\vec{r})$ é a resolução angular e $\sum_{i=1} \frac{I(\Phi)}{R^2}$ é função distribuição do feixe gasoso. A obtenção de σ a partir das Eqs. 4.1 e 4.2 exige o conhecimento de todos os parâmetros experimentais. Entretanto, as funções η e β são difíceis de obter-se experimentalmente. Em destaque, a determinação de β requer o conhecimento detalhado do perfil do feixe incidente e do feixe de gás que são dependentes da energia do feixe de elétrons e do regime de

escoamento gasoso, respectivamente. Deste modo, determinar as seções de choque a partir dessa equação é uma tarefa complicada e sujeita a incertezas experimentais consideráveis.

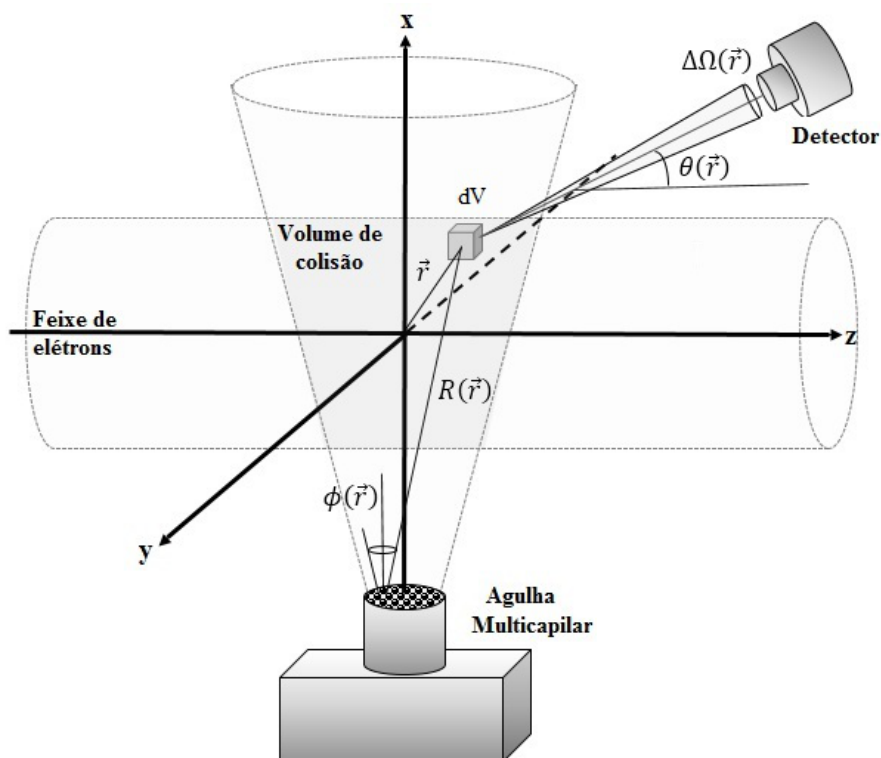


FIGURA 4.1: Representação esquemática da geometria de feixes cruzados

A técnica de fluxo relativo (TFR) é uma alternativa à aplicação direta da Eq. 4.1. Essa técnica se baseia na análise comparativa das intensidades espalhadas por duas espécies diferentes, a espécie que se deseja obter as seções de choque e uma outra espécie gasosa cuja seção de choque seja conhecida, denominada de gás padrão. Considerando-se a razão entre as intensidades espalhadas por essas duas espécies para um mesmo feixe de elétrons incidente e garantindo-se que o regime de fluxo gasoso seja equivalente, de forma que o volume de colisão de ambos os gases sejam semelhantes, mostra-se que^{28, 29}:

$$\frac{I_x}{I_p} = \frac{\sigma_x R_x}{\sigma_p R_p} \left(\frac{M_x}{M_p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.3)$$

onde M é o peso molecular, R é o fluxo gasoso (número de moléculas por segundo por unidade de área) e I é a intensidade de elétrons espalhados. Os índices x e p referem-se a espécie em estudo e ao gás padrão, respectivamente. A determinação das seções de choque através dessa expressão é mais simples. Entretanto, torna-se

necessário a determinação acurada do fluxo gasoso para as espécies em questão, garantindo-se que nesse regime de fluxo o perfil dos feixes sejam semelhantes.

4.2 Determinação do fluxo gasoso

A determinação do fluxo gasoso através de investigações sobre os perfis espaciais de feixes moleculares para vários gases foi realizados por vários grupos de pesquisas²⁸⁻³⁰. Eles descobriram que os perfis de feixe de vários gases são muito semelhantes em uma amplo intervalo de pressões sob a condição de livre caminho médio. Para a maioria dos gases, tais como nitrogênio e gases nobres, a determinação da taxa de fluxo é direta e pode ser realizada a partir da variação da pressão no interior de um reservatório de gás em função do tempo. Estes estudos foram realizados apenas para alvos gasosos.

Para a determinação do fluxo gasoso de moléculas orgânicas voláteis utilizamos o procedimento desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisas^{26, 27}, que consiste no monitoramento da taxa de variação da pressão no reservatório de gás com o tempo. Essencialmente, tem-se que o fluxo de gás (número de moléculas por unidade de tempo) que entra na câmara de espalhamento através da agulha injetora corresponde a taxa da variação do número de moléculas no reservatório de gás. Conforme descrito anteriormente, a pressão nesse compartimento é monitorada por um manômetro de capacitância que fornece leituras absolutas de pressão, ou seja, pressões reais, independentes da espécie gasosa.

Os experimentos são realizados em uma condição de equilíbrio dinâmico, de maneira que o número de moléculas que entra no reservatório a partir das válvulas V_1 ou V_2 é igual ao número de moléculas que entra na câmara de espalhamento através da válvula V_L na pag.11 Fig. 3.4, gerando uma pressão estável no reservatório, ou seja, uma pressão de equilíbrio. Ao fecharmos as válvulas de entrada, a pressão no reservatório decai com o tempo e eventualmente se iguala à pressão na câmara de espalhamento. O fluxo de amostra para uma dada pressão de equilíbrio é proporcional à taxa de variação da pressão no reservatório de gás no instante em que as válvulas V_1 ou V_2 são fechadas, ou seja,

$$R = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{t=0}, \quad (4.4)$$

onde R é o fluxo gasoso e P é a pressão real medida no manômetro de capacitância. Um exemplo das curvas de decaimento de pressão em função do tempo para as moléculas de THF e nitrogênio é mostrado na Fig. 4.2. Pode ser observado que o

decaimento para a molécula de THF é um pouco mais lento comparado ao nitrogênio, devido aos processos de adsorção e dessorção de THF na superfície dos tubos da linha de gás.

Para se obter um resultado prático para posteriormente ser usado na aplicação da Eq. 4.3 os dados experimentais para diferentes pressões de estabilização foram ajustados usando-se uma expressão quadrática^{31, 32}:

$$R = k_1P + k_2P^2. \quad (4.5)$$

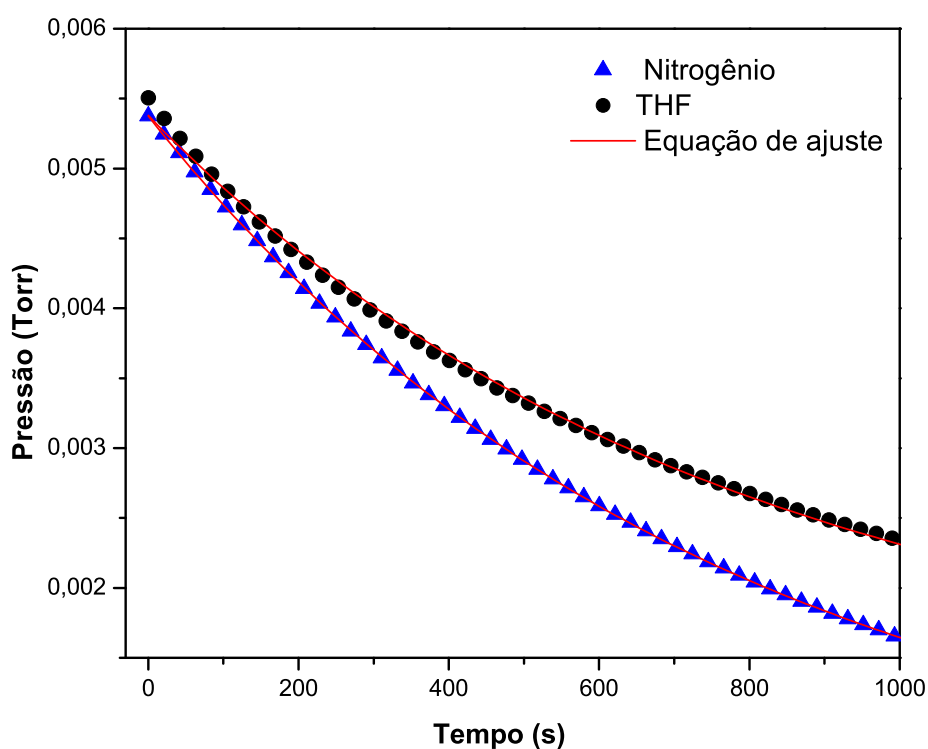


FIGURA 4.2: Gráfico da curva experimental de decaimento de pressão de THF e nitrogênio em função do tempo. ● dados experimentais do THF; ▲, dados experimentais do nitrogênio e —, equação de ajuste.

Na Eq. 4.5, o k_1 é a constante de efusão, sendo assim o primeiro termo é uma função linear da pressão, depende do diâmetro do orifício, temperatura e da velocidade média das moléculas. A constante k_2 refere-se a frequência de colisões binárias entre as moléculas. O segundo termo é quadrático. Através da determinação das constantes k_1 e k_2 , é obtido um valor para o fluxo R a partir de qualquer pressão P . Na Fig. 4.3 mostra-se o resultado obtido para as moléculas de THF e N_2 (gás padrão). A Eq.

4.5 é ajustada aos resultados experimentais para encontrar os valores de k_1 e k_2 para cada um. Esse procedimento foi realizado para todas as espécies estudadas neste trabalho. Uma vez determinado o fluxo para as espécies de interesse e para o gás padrão, a Eq. 4.3 pode ser usada para se obter as seções de choque desejadas.

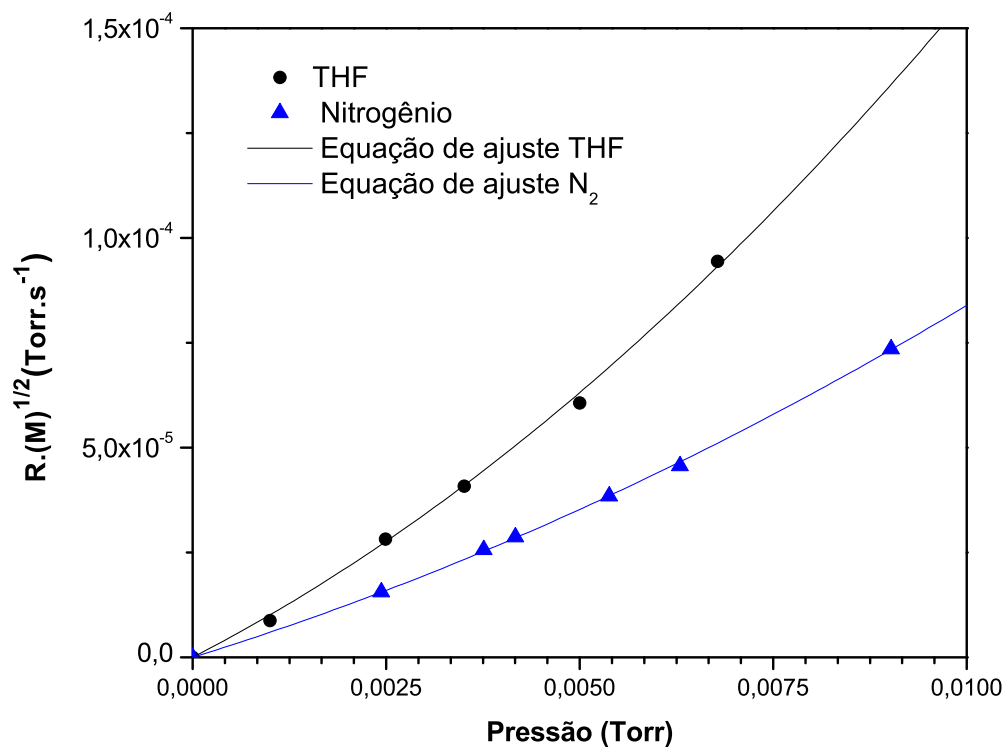


FIGURA 4.3: $R\sqrt{M}$ em função da pressão no reservatório de amostra para THF e nitrogênio. ●, dados experimentais do THF; ▲, dados experimentais do nitrogênio; —, equação de ajuste para THF e —, equação de ajuste para nitrogênio.

Capítulo 5

Seção de Choque de Ionização

5.1 Seção de Choque Parcial de Ionização (SCPI)

Na Fig. 5.1 é mostrado o espectro de massa para a molécula de THF (C_4H_8O) obtido a 70 eV comparado com dados da literatura, Gallegos et al.³³ e NIST³⁴ apresentam espectros de massa em energia fixa de 70 eV e intensidades relativas. Pode-se observar uma excelente concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e os dados disponíveis na literatura.

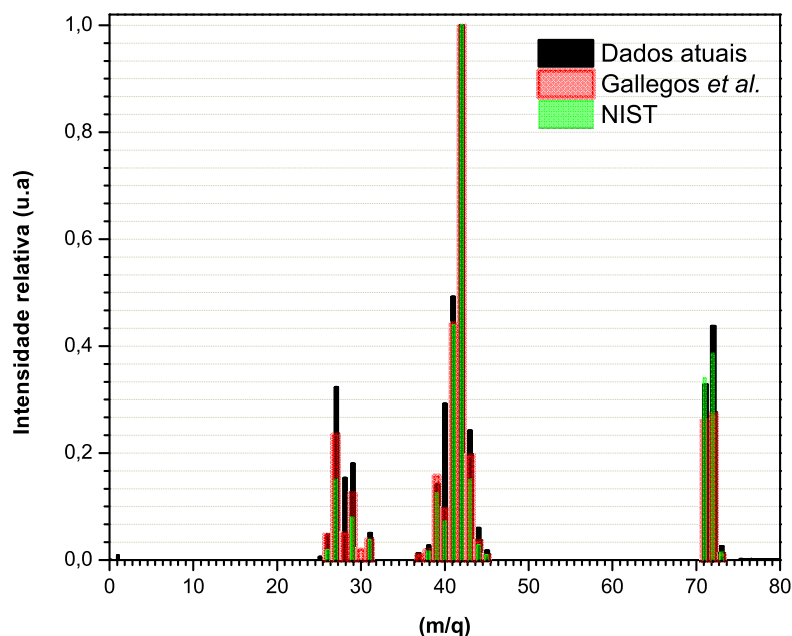


FIGURA 5.1: Espectro de massas e^- -THF a 70 eV comparado com os dados de Gallegos et al.³³ e NIST³⁴.

Na Fig 5.2 mostra-se espectros de massa nas energias de 10, 15, 20, 50 e 70 eV respectivamente. Vale a pena ressaltar que todos os espectros foram obtidos nas mesmas condições experimentais, exceto a energia do feixe de elétrons incidente. Observa-se que o padrão de fragmentação sofre grandes mudanças em função do aumento da energia do elétron incidente. No espectro de massa obtido a 10 eV, o espectro é composto pelo íon molecular $C_4H_8O^+$ (72 u), e a medida que a energia aumenta novos canais de ionização são abertos e surgem novos fragmentos no espectro de massa, ou seja novos íons podem ser formados. Por essa razão, íons de razões massa/carga e intensidades diferentes surgem no espectro.

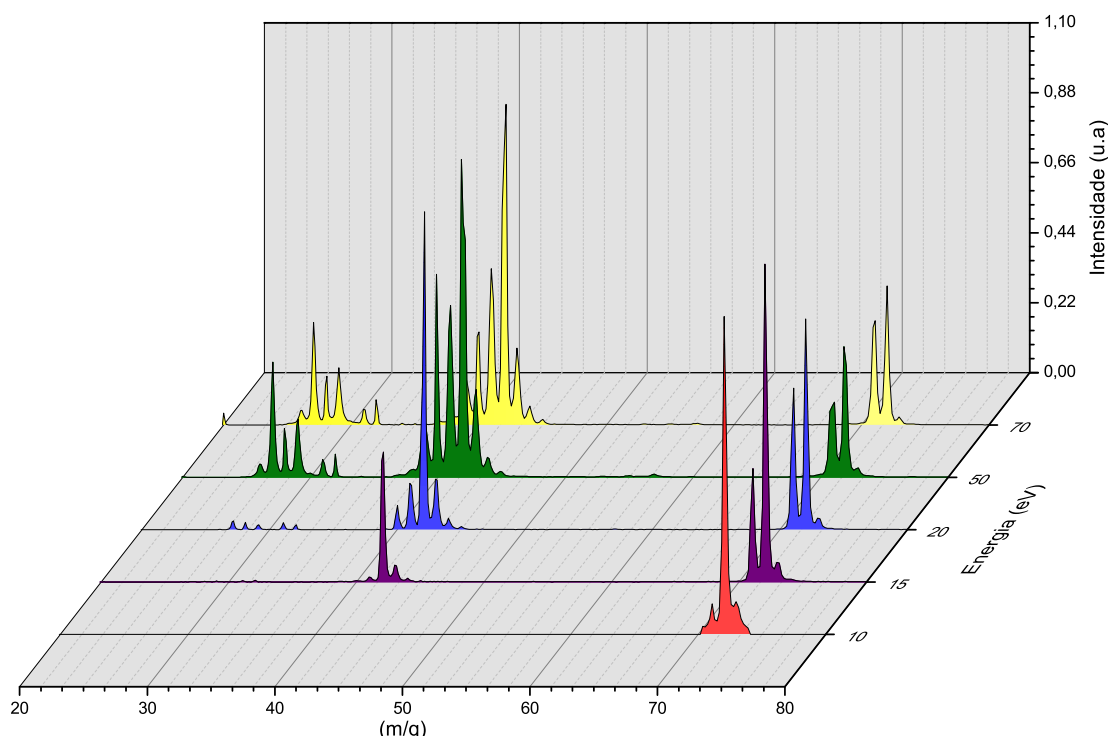


FIGURA 5.2: Espectros de massas e^- -THF nas energias de 10, 15, 20, 50 e 70 eV com intensidades relativas.

Na Fig. 5.3 pode-se observar o padrão de fragmentação para algumas energias selecionadas. O assinalamento de cada íon foi feito seguindo a identificação proposta por Collin et al.³⁵ baseada em espectrometria de massas de alta resolução. Os principais íons identificados nos espectros de tempo de voo correspondem as razões massa/carga: $C_4H_8O^+$ (72 u), $C_4H_7O^+$ (71 u), $C_3H_6^+$ (42 u), $C_3H_5^+$ (41 u), $C_2H_3^+$ (27 u).

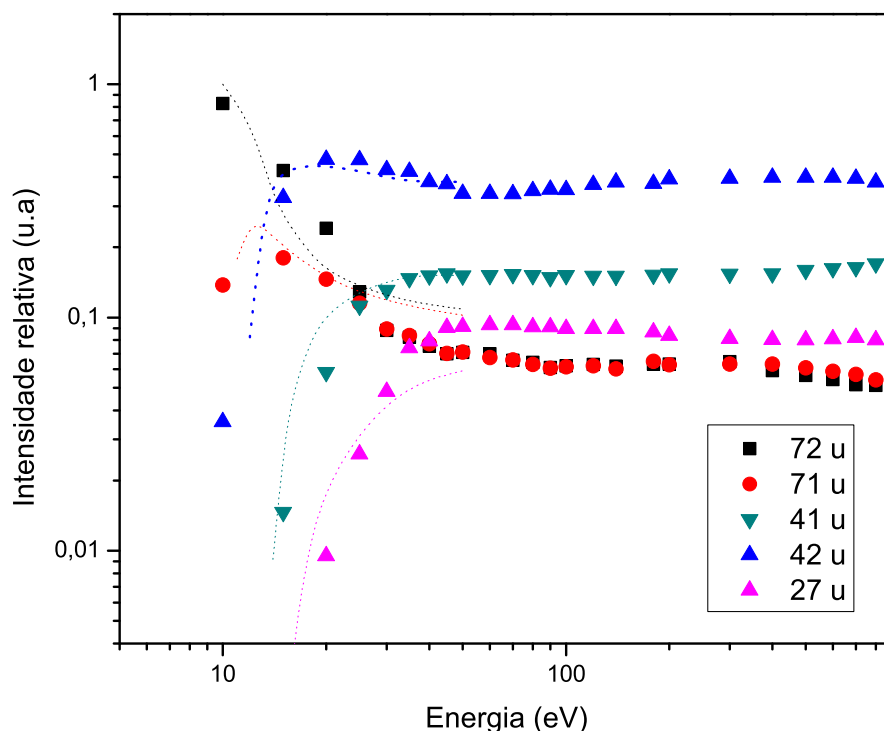


FIGURA 5.3: Rendimento iônico para os cinco fragmentos mais abundantes gerados na colisões de elétrons com moléculas de THF comparado com medidas de Collin et al.³⁵ de 10 até 50 (eV): ■ C₄H₈O⁺ (72 u), ● C₄H₇O⁺ (71 u), ▲ C₃H₆⁺ (42 u), ▼ C₃H₅⁺ (41 u), ▲ C₂H₃⁺ (27 u).

De acordo com Dampc et al.³⁶ o íon molecular C₄H₈O⁺ é formado pela ionização do orbital não-ligante de valência, ocupado por um par de elétrons centrado no átomo de oxigênio, cujo assinalamento é dado por 9b/12a, de acordo com as conformações C₂/C_s, respectivamente. Para energias de impacto de 70 eV sua abundância é cerca de três vezes menor comparada ao íon mais intenso de massa de 42 u, C₃H₆⁺. O íon mais abundante é identificado como íon radical ciclopropano sendo que o fragmento neutro associado a este íon é o formaldeído, CH₂O de massa 30 u, embora a formação de CO e H₂ não possa ser descartada.

A produção relativa de íons em função da energia foi determinada pela área de cada pico nos espectros de tempo de voo normalizadas pelo tempo de aquisição e pela intensidade de elétrons incidentes. Na figura 5.3 os resultados obtidos para a produção relativa de íons para os principais fragmentos são comparados com os dados de Collins et al.³⁵ medidos na faixa de 10 a 50 eV em escala relativa. Pode-se observar uma excelente concordância entre os resultados.

Nas Figs. 5.4 e 5.5 mostra-se as SCPI para todos os fragmentos observados nos espectros de massa do THF na região de energias de 10 a 800 eV. Esses resultados também são mostrados na Tabela 5.1. Estes dados foram obtidos através da média de um conjunto de vários espectros de massa produzidos ao longo de várias semanas, sempre reproduzindo as mesmas condições experimentais. Conforme já descrito nas seções anteriores, os valores absolutos foram obtidos aplicando a TFR para um dos fragmentos e normalizando todos os outros fragmentos a partir deste valor. Sendo assim, o rendimento iônico em escala relativa é convertido para escala absoluta, que corresponde a seção de choque parcial de ionização. Não foram encontrados na literatura dados de SCPI para comparação.

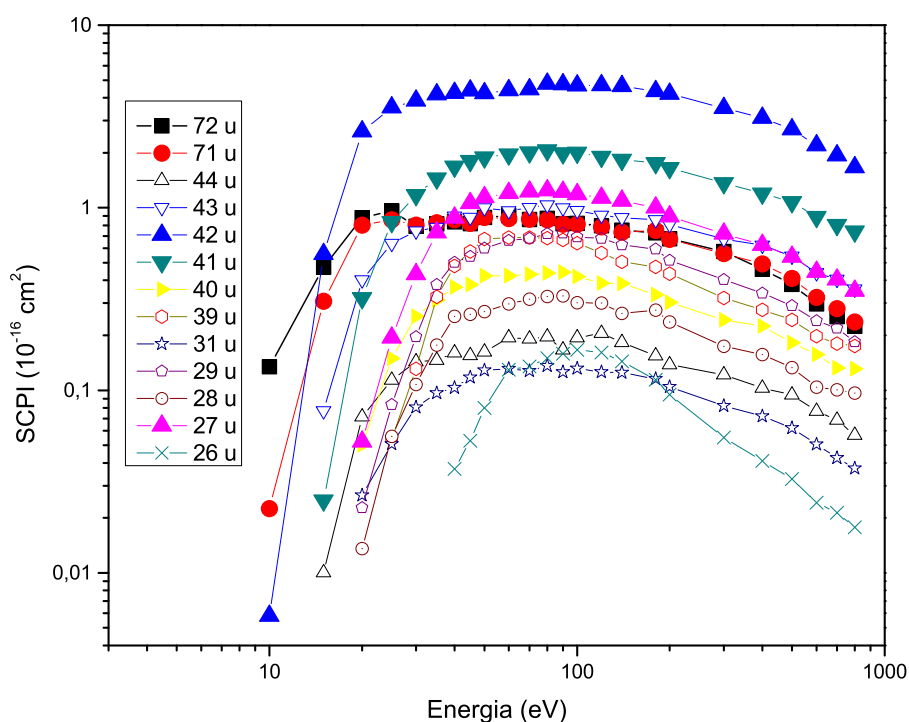


FIGURA 5.4: Seções de choque parciais de ionização de todos os fragmentos observados no espectro de massas e^- -THF na faixa de energias de 10 até 800 eV: $C_4H_8O^+$ (72 u); $C_4H_7O^+$ (71 u); $C_2H_4O^+$ (44 u); $C_2H_3O^+$ (43 u); $C_3H_6^+$ (42 u); $C_3H_5^+$ (41 u); $C_3H_4^+$ (40 u); $C_3H_3^+$ (39 u); CH_3O^+ (31 u); CHO^+ (29 u); $C_2H_4^+$ (28 u); $C_2H_3^+$ (27 u) e $C_2H_2^+$ (26 u).

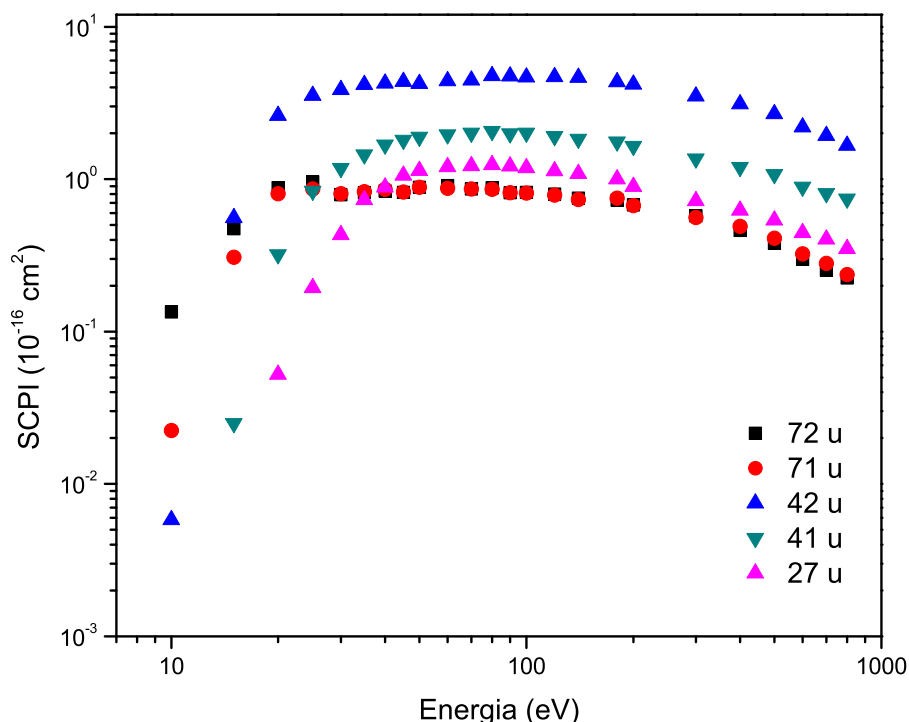


FIGURA 5.5: Seções de choque parciais de ionização para os cinco fragmentos principais no espectro de massas de e^- -THF: ■ $C_4H_8O^+$ (72 u), ● $C_4H_7O^+$ (71 u), ▲ $C_3H_6^+$ (42 u), ▼ $C_3H_5^+$ (41 u), ▲ $C_2H_3^+$ (27 u).

5.2 Seção de Choque Total de Ionização (SCTI)

Na Fig. 5.6 mostram-se os resultados de SCTI obtidos neste trabalho para o THF através da soma das SCPI na faixa de energia de 10 a 800 eV comparados com os dados de Bull et al.³⁷ obtidos na região de 10 até 285 eV e com os dados de Fuss et al.³⁸ obtidos na região de 50 até 5000 eV. Na Fig. 5.6 também é mostrado um resultado teórico obtido na aproximação de encontro binário (Binary-Encounter Bethe BEB)³⁹. O cálculo teórico foi realizado por pesquisadores colaboradores do nosso grupo de pesquisa¹³. Os dados atuais apresentam uma incerteza experimental máxima estimada em 15%. Em geral, nossos dados mostram boa concordância com os dados de Bull et al.³⁷ de 15 até 40 eV, e com os resultados de Fuss et al.³⁸ de 40 eV até na região de mais alta energia, em torno de 400 eV, mas superestima o cálculo BEB em toda a faixa de energia.

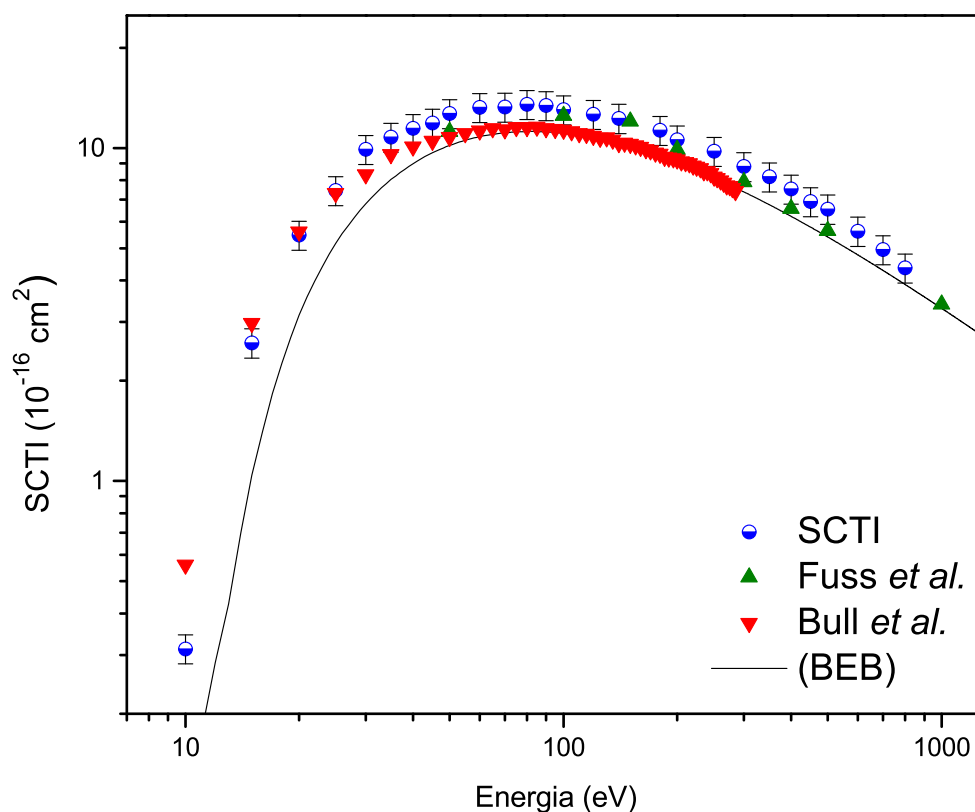


FIGURA 5.6: Dados de SCTI para e^- -THF. ●, dados atuais; ▲, Fuss et al.³⁸; ▼, Bull et al.³⁷; — cálculo teórico realizado na aproximação BEB³⁹.

A acurácia de nossos resultados pode ser observada na Fig. 5.6 onde mostra-se os dados atuais de SCTI somados aos dados de seções de choque integrais elásticas (SCI) para o THF no intervalo de energias de 50 até 800 eV. Os dados experimentais de SCI foram obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa³¹.

A soma da seção de choque de ionização total (SCTI) e seção de choque integral elástica (SCI) pode ser considerada uma boa aproximação para a seção de choque total (SCT), definida pela Eq. 1.4, no intervalo de energias acima de 50 eV, pois a contribuição de outras seções de choque são relativamente pequenas nessa região.

Na Fig. 5.7 nossos dados (SCTI + SCI) são comparados com os dados de SCT obtidos por Fuss et al.³⁸ e com um cálculo teórico obtido dentro da regra de aditividade usando o IAM. Pode-se verificar que há uma boa concordância entre os dados atuais com os dados de Fuss et al.³⁸ e também com o cálculo teórico no intervalo de energias estudado.

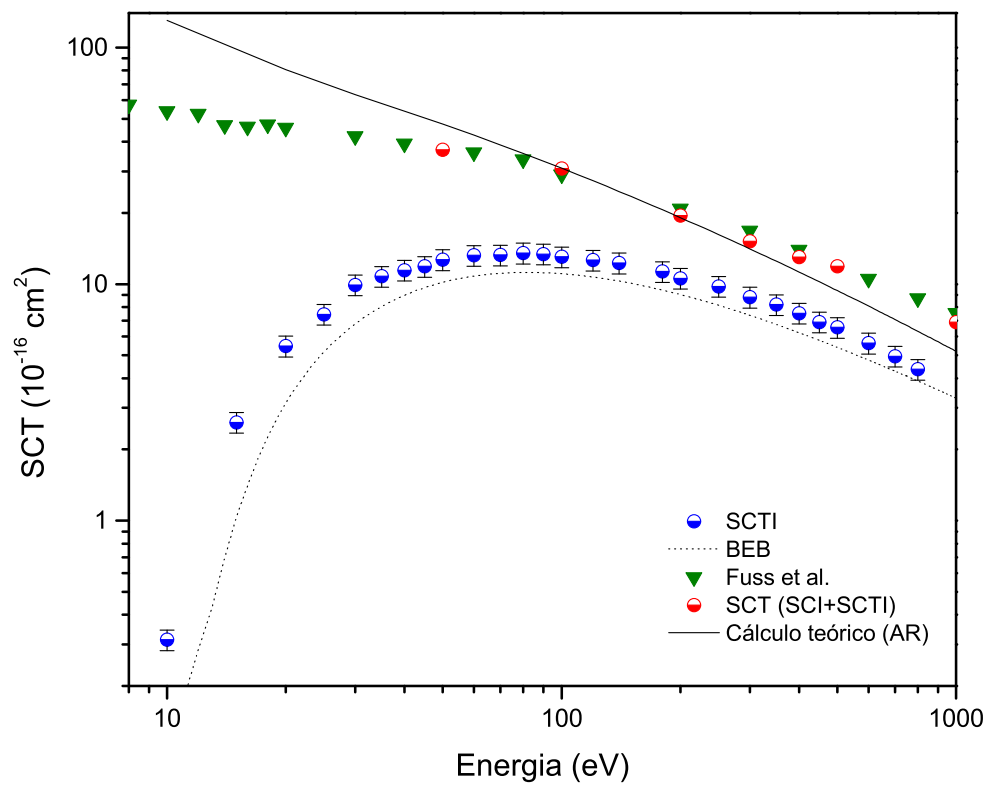


FIGURA 5.7: Dados de SCTI para e^- -THF. ●, SCTI; ●, SCTI + SCI; ▼, Fuss et al. ³⁸; — cálculo teórico realizado na aproximação BEB ³⁹; — cálculo teórico do IAM-AR.

TABELA 5.1: Seções de choque parciais de ionização (SCPI) e total de ionização (SCTI) (10^{-16} cm^2) para a molécula de THF por impacto de elétrons medida no intervalo de 10 a 800 eV.

Energia (eV)	(m/q)															
	72	71	44	43	42	41	40	39	31	29	28	27	26	SCTI		
10	0,13	0,02			0,01									0,16		
15	0,73	0,31	0,01	0,08	0,56	0,02								1,70		
20	1,33	0,80	0,07	0,40	2,62	0,32	0,05		0,03	0,02	0,01	0,05		5,50		
25	0,96	0,86	0,11	0,64	3,54	0,84	0,15	0,05	0,05	0,08	0,06	0,19		7,48		
30	0,79	0,80	0,14	0,75	3,86	1,18	0,25	0,13	0,08	0,20	0,11	0,43		8,96		
35	0,81	0,83	0,15	0,78	4,17	1,45	0,31	0,33	0,10	0,38	0,18	0,73		9,88		
40	0,84	0,86	0,16	0,90	4,24	1,68	0,37	0,48	0,10	0,50	0,25	0,88	0,04	11,13		
45	0,82	0,82	0,16	0,88	4,37	1,80	0,38	0,58	0,12	0,54	0,26	1,06	0,05	11,69		
50	0,88	0,88	0,16	1,00	4,24	1,89	0,42	0,67	0,13	0,60	0,27	1,14	0,08	12,46		
60	0,91	0,87	0,19	0,96	4,40	1,96	0,42	0,69	0,13	0,66	0,30	1,20	0,13	12,94		
70	0,86	0,86	0,19	1,00	4,45	2,01	0,43	0,67	0,13	0,68	0,32	1,22	0,13	13,14		
80	0,87	0,86	0,20	1,03	4,77	2,07	0,44	0,68	0,14	0,72	0,33	1,25	0,15	13,62		
90	0,82	0,81	0,17	1,00	4,74	1,99	0,44	0,66	0,13	0,72	0,33	1,22	0,16	13,39		
100	0,82	0,81	0,19	0,96	4,67	2,00	0,42	0,64	0,13	0,70	0,30	1,19	0,17	13,23		
120	0,80	0,79	0,20	0,91	4,69	1,91	0,39	0,56	0,13	0,68	0,30	1,13	0,16	12,64		
140	0,75	0,73	0,18	0,88	4,63	1,83	0,38	0,50	0,12	0,62	0,26	1,09	0,14	12,17		
180	0,73	0,75	0,15	0,86	4,34	1,76	0,33	0,47	0,12	0,59	0,27	1,00	0,11	11,55		
200	0,68	0,67	0,14	0,81	4,20	1,65	0,30	0,43	0,10	0,51	0,24	0,90	0,09	10,70		
300	0,57	0,56	0,12	0,67	3,51	1,36	0,24	0,32	0,08	0,40	0,17	0,72	0,05	8,88		
400	0,46	0,49	0,10	0,62	3,11	1,20	0,22	0,28	0,07	0,34	0,16	0,63	0,04	7,77		
500	0,38	0,41	0,09	0,54	2,68	1,07	0,18	0,24	0,06	0,29	0,13	0,54	0,03	6,73		
600	0,30	0,32	0,08	0,44	2,19	0,89	0,16	0,20	0,05	0,24	0,10	0,44	0,02	5,49		
700	0,25	0,28	0,07	0,41	1,94	0,81	0,13	0,18	0,04	0,22	0,10	0,40	0,02	4,91		
800	0,22	0,24	0,06	0,36	1,66	0,74	0,13	0,17	0,04	0,18	0,10	0,35	0,02	4,37		

Capítulo 6

Seção de Choque Elástica

6.1 Seção de Choque Diferencial (SCD)

Como já mencionado na seção introdutória da dissertação há uma enorme carência de estudos de interação elétron-molécula para uma série de espécies de interesse, entre elas diversas moléculas orgânicas voláteis. Assim sendo, neste trabalho foi realizado um estudo experimental de espalhamento elástico de elétrons na faixa de energia de 30 a 800 eV para seguintes moléculas orgânicas voláteis: acetona, formiato de metila, acetato de etila, acetaldeído e dimetildissulfeto. Para todas as moléculas, nesta faixa de energia não há na literatura dados de seção de choque elástica, exceto para o acetaldeído que possui dados experimentais em uma estreita faixa de energia 15 e 50 eV⁴⁰. Devido a este fato, é de suma importância o estudo de interação de elétrons para essas espécies moleculares e determinar em escala absoluta a Seção de Choque Diferencial (SCD).

6.1.1 Certificação do aparato experimental

Afim de garantir a qualidade da medida experimental, certificamos que o espectrômetro está corretamente alinhado e calibrado. Para isso, realizamos algumas medidas com argônio, cuja seção de choque elástica é bem conhecida e comparamos com os dados disponíveis na literatura. Na Fig. 6.1 mostramos nossos resultados de SCD para o argônio comparados com os dados de DuBois et al.⁴¹ para elétrons incidentes de 100 e 500 eV. Observa-se uma excelente concordância, sendo que resultados similares são obtidos em todo o intervalo de interesse de 30 até 800 eV.

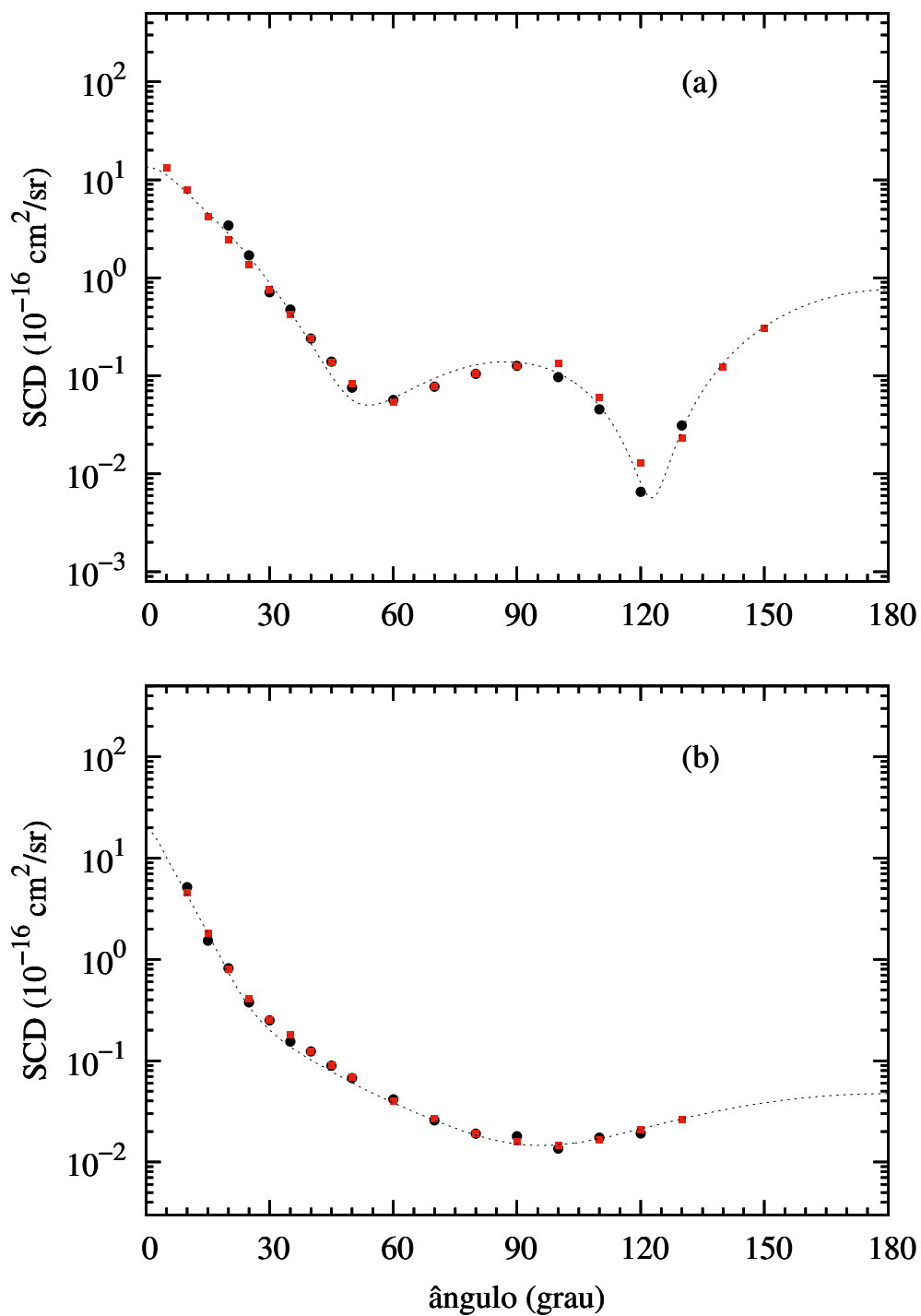


FIGURA 6.1: Seções de choque diferenciais elástica e^- -Ar (a) 100 eV (b) 500 eV. Os dados atuais estão representados por ●, os dados de DuBois⁴¹ por ■ e a linha tracejada o cálculo teórico.

6.1.2 Acetona

A acetona (CH_3COCH_3) ilustrada na Fig 6.2 é muito utilizada como solvente em inúmeras aplicações industriais, como por exemplo na fabricação de plásticos e fibras sintéticas. É uma das moléculas mais simples com grupo funcional carbonila, e este composto alifático que tem sido intensamente estudado como modelo para o grupo das cetonas, com estudos relevantes dedicados principalmente a estrutura eletrônica em baixas energias⁴².

De ponto de vista teórico, processos de colisão de elétrons com moléculas orgânicas que possuem grupo funcional carbonila em suas estruturas, podem apresentar uma forma ressonante devido à existência de um orbital π^* vazio que pode capturar elétrons e formar estados metaestáveis. Tais ressonâncias também foram identificadas em outras moléculas com grupo funcional carbonila, como formaldeído, acetaldeído e formamida⁴³.

Nas Fig 6.3 a 6.6 são apresentados os resultados experimentais de seção de choque diferencial elástica obtidos neste trabalho comparados com cálculos teóricos realizados dentro da aproximação de átomos independentes (Independent Atom Model - IAM)⁴⁴ e usando um método baseado na aproximação de Padé para resolver a equação de espalhamento, o qual será denominado de MCOP (Molecular Complex Optical Potential)⁴³. Os cálculos teóricos foram realizados por pesquisadores colaboradores do nosso grupo de pesquisa e não serão apresentados em detalhes aqui. Não há outros dados tanto teórico quanto experimentais para comparação.

Nossos dados experimentais são apresentados com uma incerteza de 16,5% a 30 eV, 21% a 50 eV, 15% a 800 eV, e 11% para as demais energias. Essas incertezas foram estimadas com base na incerteza dos gases (N_2 e Ar) usados como padrão^{41, 45} e nas incertezas de natureza estatística (3%), flutuações de pressão e espalhamento de fundo (2%) e com a incerteza associada ao procedimento de normalização (6%)
26, 31

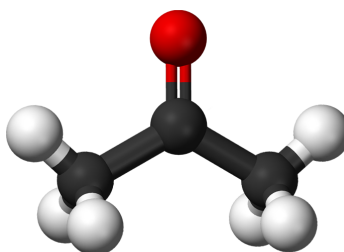


FIGURA 6.2: Estrutura tridimensional da molécula de acetona. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.

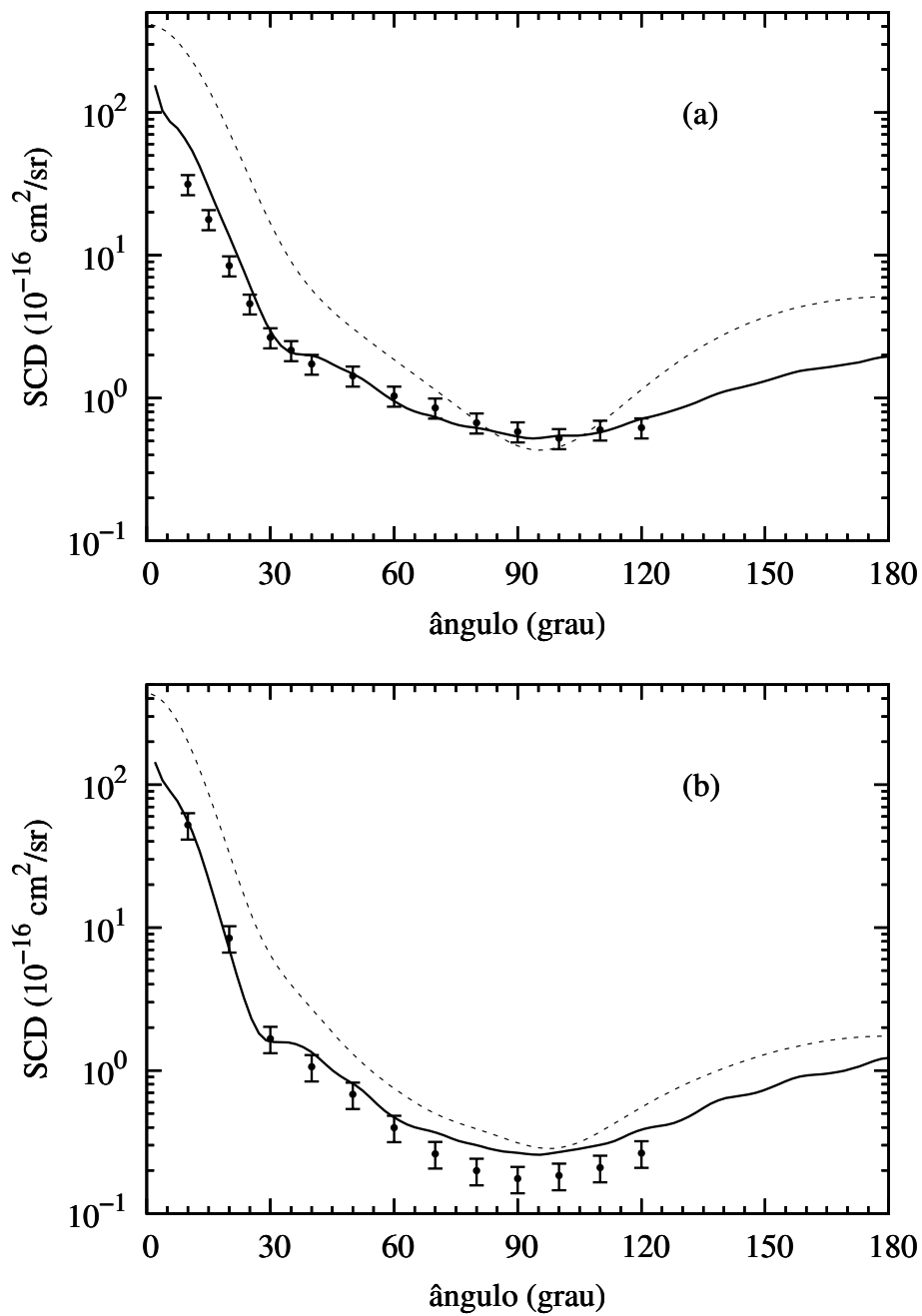


FIGURA 6.3: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 30 eV (b) 50 eV. Linha tracejada corresponde ao cálculo IAM, linha cheia ao cálculo MCOP e círculos ao resultado experimental.

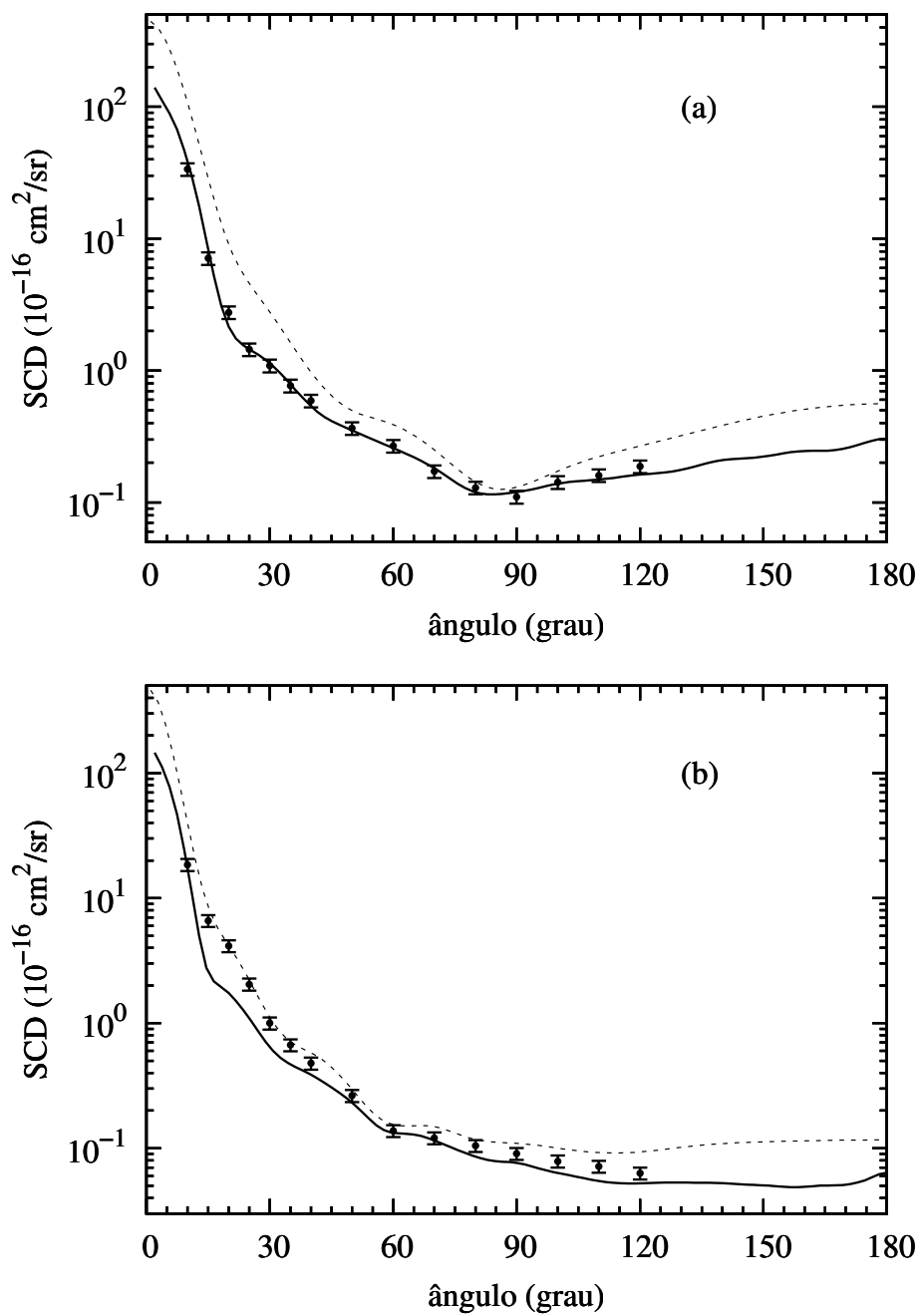


FIGURA 6.4: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.

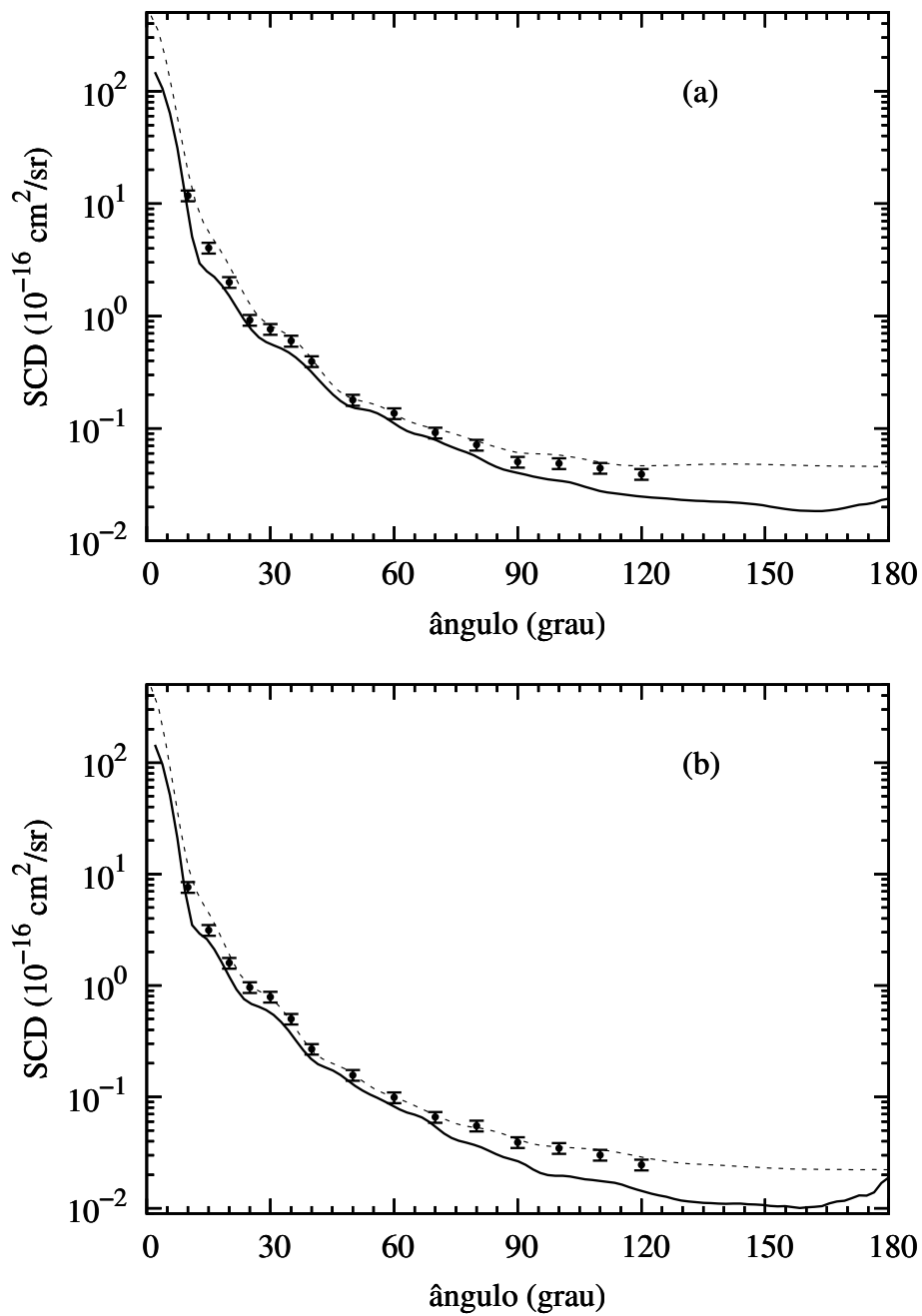


FIGURA 6.5: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.

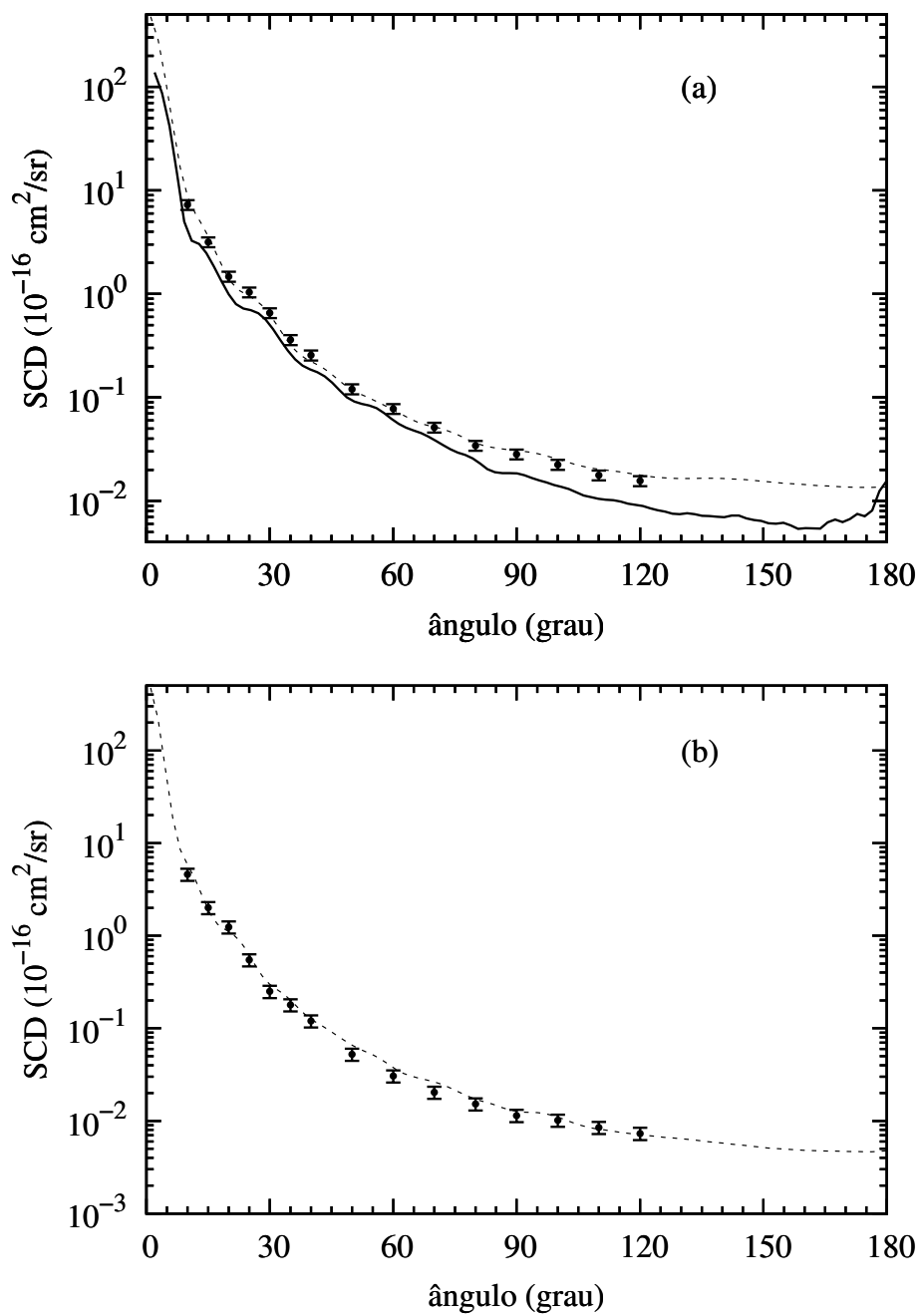
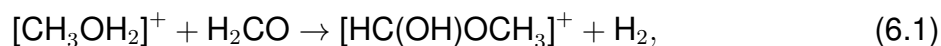


FIGURA 6.6: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetona (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV .

Em geral, há uma boa concordância entre os atuais resultados medidos e os dados teóricos, particularmente em energias até 300 eV. A energias mais altas, os resultados teóricos MCOP subestimam a SCD em ângulos maiores de espalhamento. Esta discrepância deve-se principalmente à falta de convergência na expansão de um único centro da parte nuclear do potencial de interação para átomos distante em alguns angstroms da origem. Particularmente em altas energias de incidência, o espalhamento de elétrons penetra profundamente na molécula e, em seguida, seria mais afetado por esta parte do potencial. Os resultados calculados usando o IAM está sistematicamente acima dos dados teóricos MCOP. No entanto, as discrepâncias diminuem com o aumento da energia incidente. A 100 eV e abaixo, os cálculos do IAM também superestimam fortemente a SCD experimental. No entanto, é interessante notar que as energias superiores a 300 eV, os resultados teóricos calculados usando o IAM estão em melhor acordo com os dados medidos em ângulos maiores de espalhamento, devido à natureza multicêntrica do potencial de interação utilizado nestes cálculos.

6.1.3 Formiato de metila

O formiato de metila (HCOOCH_3), ácido etanóico (ácido acético) (CH_3COOH) e glicocetaldeído (HOCH_2COH) são isômeros, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ e já foram detectados no meio interestelar⁴⁶. Os mecanismos reacionais que levam a formação destas moléculas em meio interestelar não são completamente compreendidos, mas há fortes indícios de que essas reações ocorrem em fase gasosa através de processos recombinantes de moléculas neutras e espécies iônicas. Como no exemplo a seguir:



esta reação é seguida por uma reação de recombinação dissociativa na presença de elétrons livres,



Para uma compreensão acurada dos mecanismos reacionais que resultam na formação de formiato de metila e outros ésteres encontrados no meio interestelar, é fundamental investigar a interação de elétrons em ampla faixa de energia com estas espécies moleculares, especialmente os processos que ocorrem com maior probabilidade, como espalhamento elástico⁴⁷. Nas Figs. 6.8 a 6.11 são mostrados os dados experimentais de SCDs absolutas para formiato de metila no intervalo de energias de

30 a 800 eV comparadas aos cálculos teóricos IAM e MCOP. As incertezas globais estimadas para medidas realizadas a 30 eV é de 16,5%, a 50 eV é 21% , a 800 eV é 15% e as demais energias a incerteza estimada é 11%.

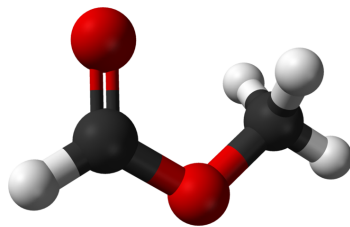


FIGURA 6.7: Estrutura tridimensional da molécula de formiato de metila. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.

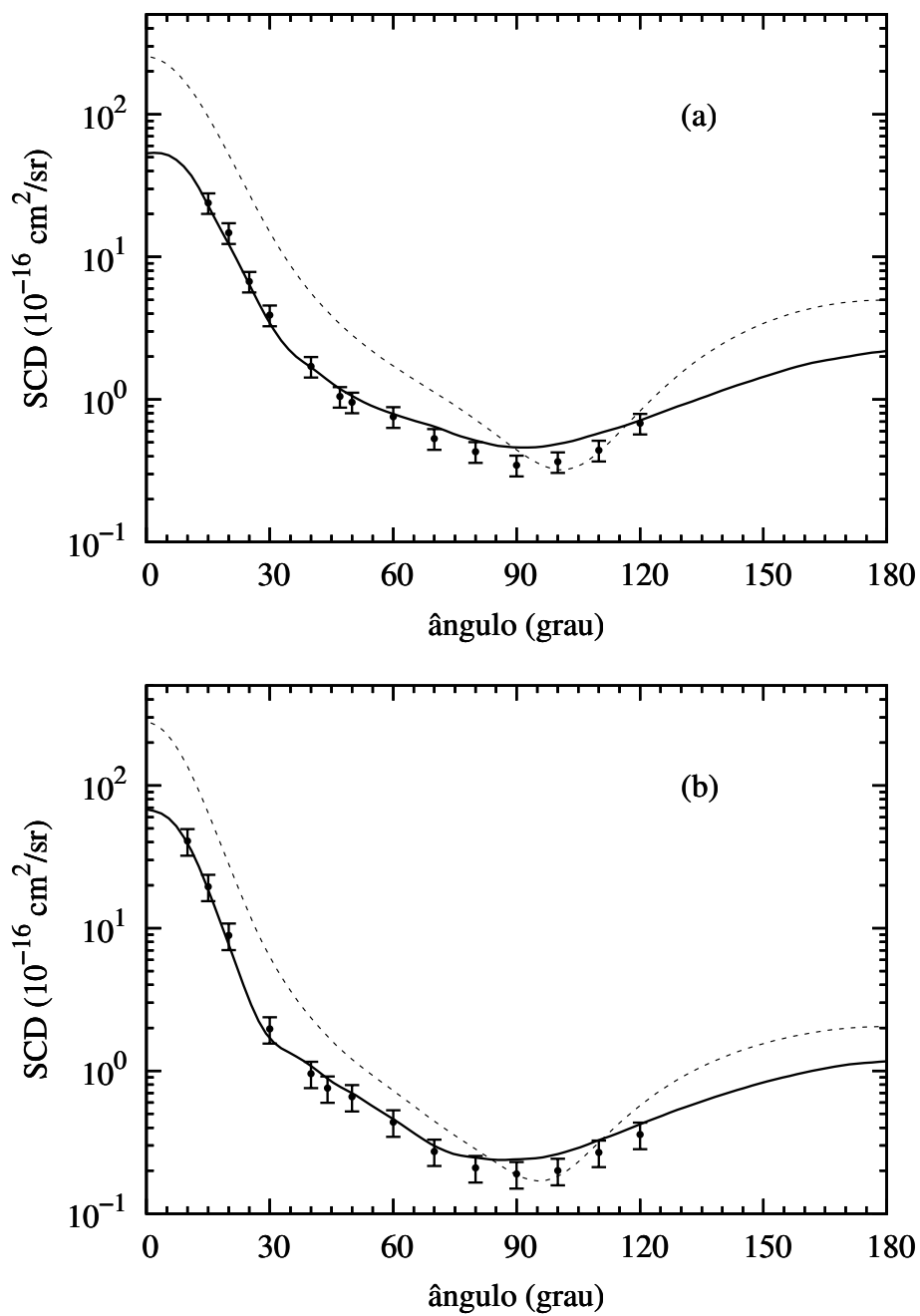


FIGURA 6.8: Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.

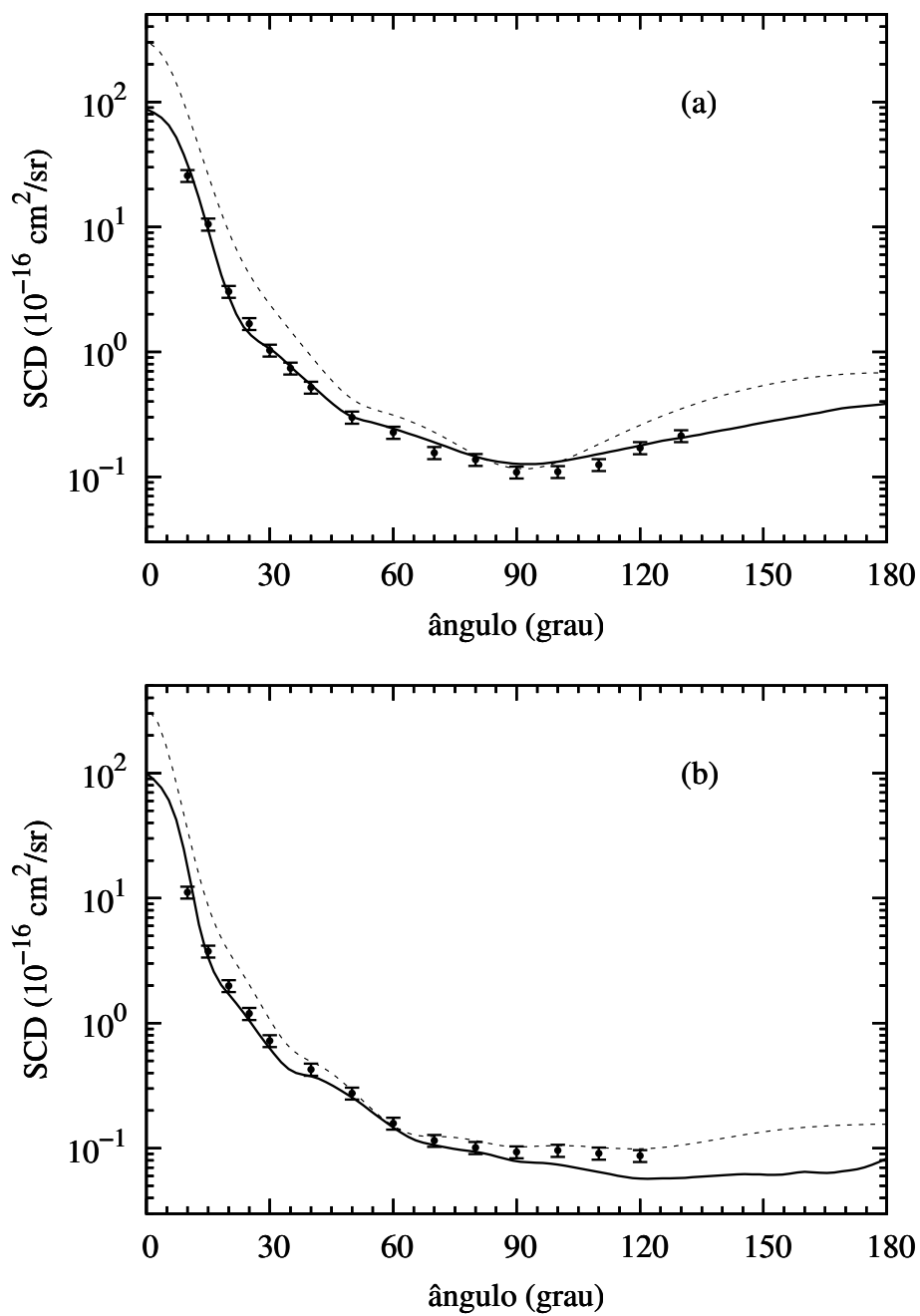


FIGURA 6.9: Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.

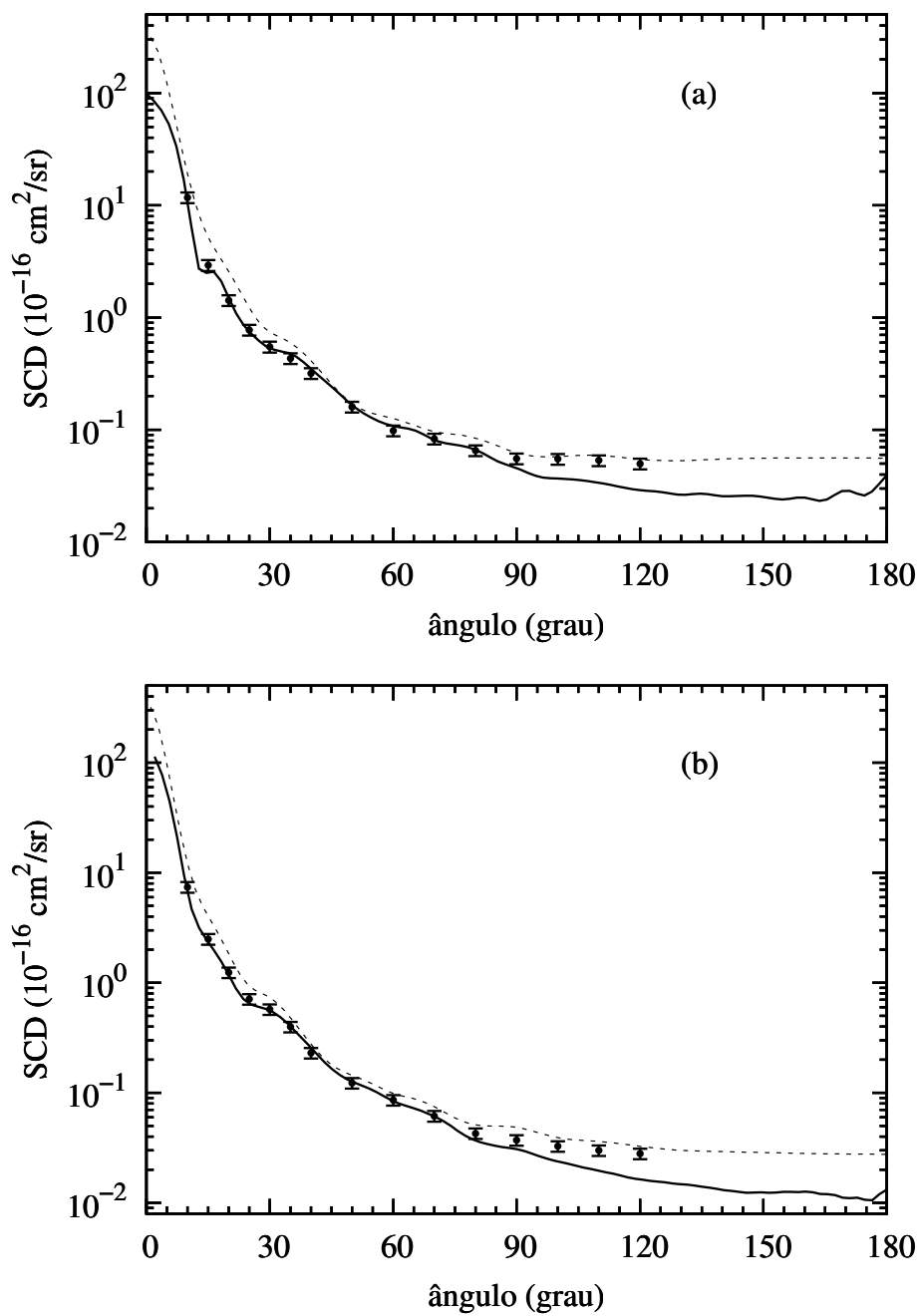


FIGURA 6.10: Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.

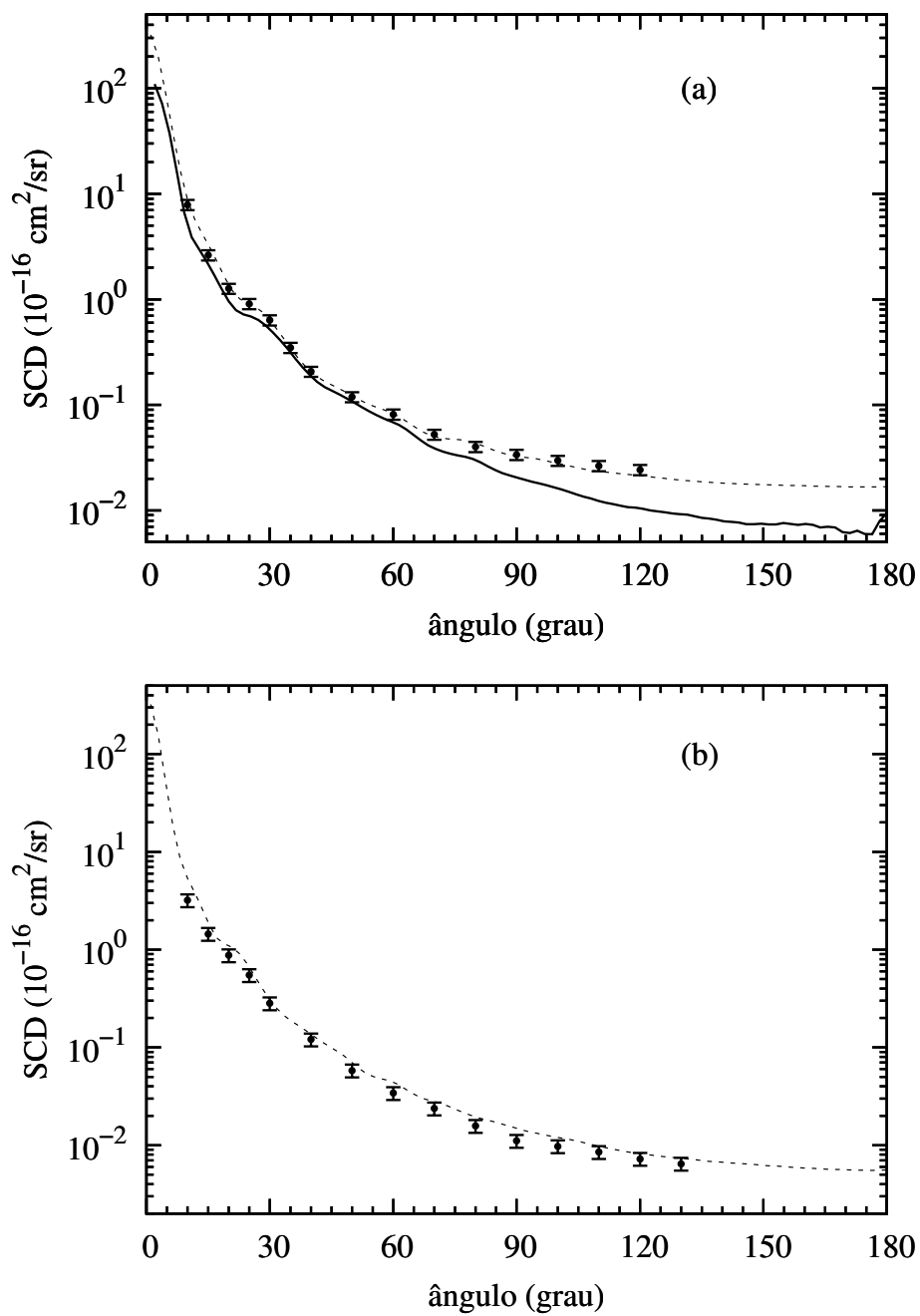


FIGURA 6.11: Seções de choque diferenciais elástica e^- -formiato de metila (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.

TABELA 6.2: Seções de choque de diferenciais elástica (10^{-16} cm²/sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de formiato de metila medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV. (Valores extrapolados são apresentados entre parênteses).

Ângulo (grau)	E(eV)								
	30	50	100	150	200	300	400	500	800
10	(40)	40,83	26,56	13,84	11,14	11,72	7,39	7,89	3,20
15	23,93	19,56	10,49	4,92	3,76	2,93	2,49	2,62	1,45
20	14,77	8,90	3,04	2,50	1,99	1,42	1,24	1,27	0,875
25	6,73	(3,97)	1,68	1,55	1,19	0,775	0,710	0,907	0,549
30	3,91	1,97	1,03	0,997	0,723	0,549	0,574	0,635	0,283
35	(2,57)	(1,39)	0,739	0,559	(0,54)	0,434	0,398	0,349	(0,19)
40	1,71	0,957	0,519	0,370	0,427	0,319	0,230	0,207	0,121
50	0,958	0,657	0,299	0,261	0,275	0,160	0,123	0,119	0,058
60	0,757	0,437	0,226	0,166	0,158	0,098	0,086	0,081	0,034
70	0,532	0,272	0,156	0,095	0,115	0,083	0,061	0,052	0,024
80	0,431	0,209	0,137	0,083	0,101	0,065	0,043	0,040	0,016
90	0,347	0,189	0,109	0,096	0,093	0,055	0,037	0,034	0,011
100	0,366	0,199	0,109	0,099	0,096	0,055	0,033	0,029	0,009
110	0,440	0,268	0,125	0,101	0,091	0,053	0,031	0,026	0,008
120	0,680	0,358	0,170	0,119	0,087	0,049	0,030	0,024	0,007
130	(0,91)	(0,55)	0,212	0,120	(0,09)	(0,05)	(0,03)	(0,02)	0,006
incerteza(%)	16,5	21,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	15,0

Em geral, o cálculo teórico MCOP concorda bem com os presentes resultados medidos para formiato de metila. Entretanto, a 300 eV e acima, os resultados MCOP subestimam o SCD em ângulos maiores de espalhamento. Essa discrepância também foi observada no estudo de espalhamento de elétrons com moléculas de acetona. E ocorre principalmente devido à falta de convergência na expansão de centro único da parte nuclear do potencial estático para átomos de alguns angstroms de distância do centro de expansão. Os efeitos dessa falta de convergência são particularmente reforçados pelas altas energias incidentes e devido ao fato de que o elétron espalhado pode penetrar profundamente no alvo.

A 150 eV e abaixo, os cálculos do IAM superestimam claramente a SCD experimen-

tal. No entanto, estas discrepâncias diminuem com o aumento de energias incidentes. É interessante notar que os resultados teóricos calculados usando o IAM em ângulos maiores de espalhamento estão em melhor acordo com os dados medidos experimentalmente do que aqueles obtidos pelo cálculo MCOP para energias mais elevadas que 300 eV. Isto é devido à natureza multicêntrica da potencial interação utilizado nos cálculos IAM.

6.1.4 Acetato de etila

O acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) é um éster simples, muito utilizado no setor industrial como solvente, fumigantes e aromatizantes. Os esteres são produzidos naturalmente por frutas, entretanto uma das principais fontes de liberação de esteres no meio ambiente, são as indústrias químicas.

O acúmulo destas substâncias contribui para degradação atmosférica. Os esteres também são encontrados no meio interestelar, estudos mostram que a formação de esteres no meio interestelar é dada através de reações radiculares, por exemplo, um radical hidroxila reage com um éter para formar um éster⁴⁸.

Os esteres são um dos mais importantes grupos funcionais de moléculas orgânicas voláteis oxigenadas, porém os estudos de interação de elétrons com esteres simples é pouco explorado, e carece de dados teóricos e experimentais acurados, principalmente para seção de choque diferencial e integral elástica. Nas Figs 6.13 a 6.16 são mostrados os dados experimentais de SCD absolutas para acetato de etila no intervalo de 30 a 800 eV comparadas aos cálculos teóricos obtidos através do IAM. As incertezas globais estimadas para medidas realizadas a 30 eV é de 16,5%, a 50 eV é 21% , a 800 eV é 15% e as demais energias a incerteza estimada é 11%⁴⁷

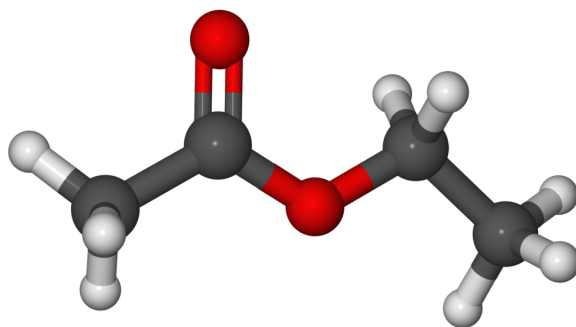


FIGURA 6.12: Estrutura tridimensional da molécula de acetato de etila. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.

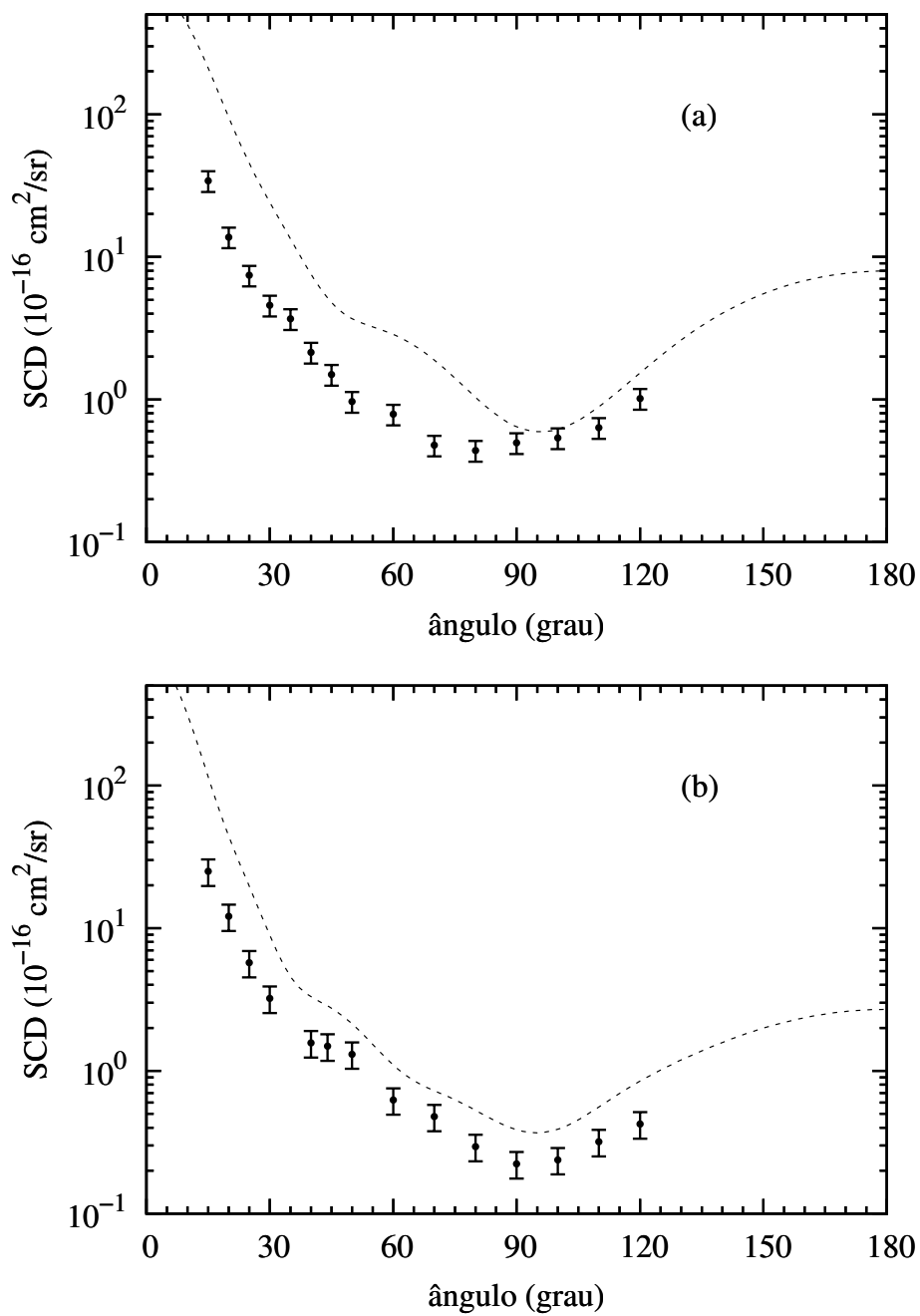


FIGURA 6.13: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.

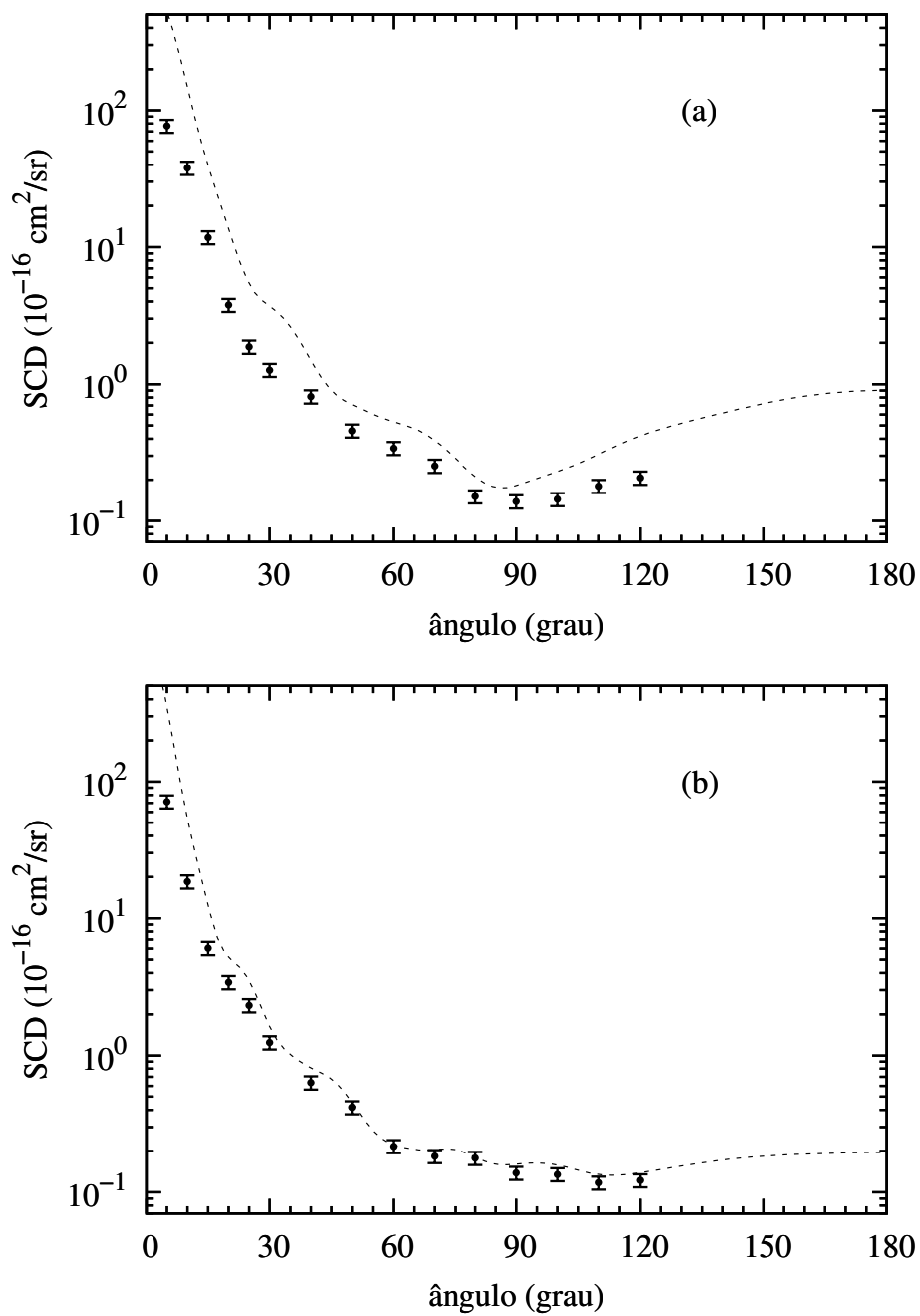


FIGURA 6.14: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.

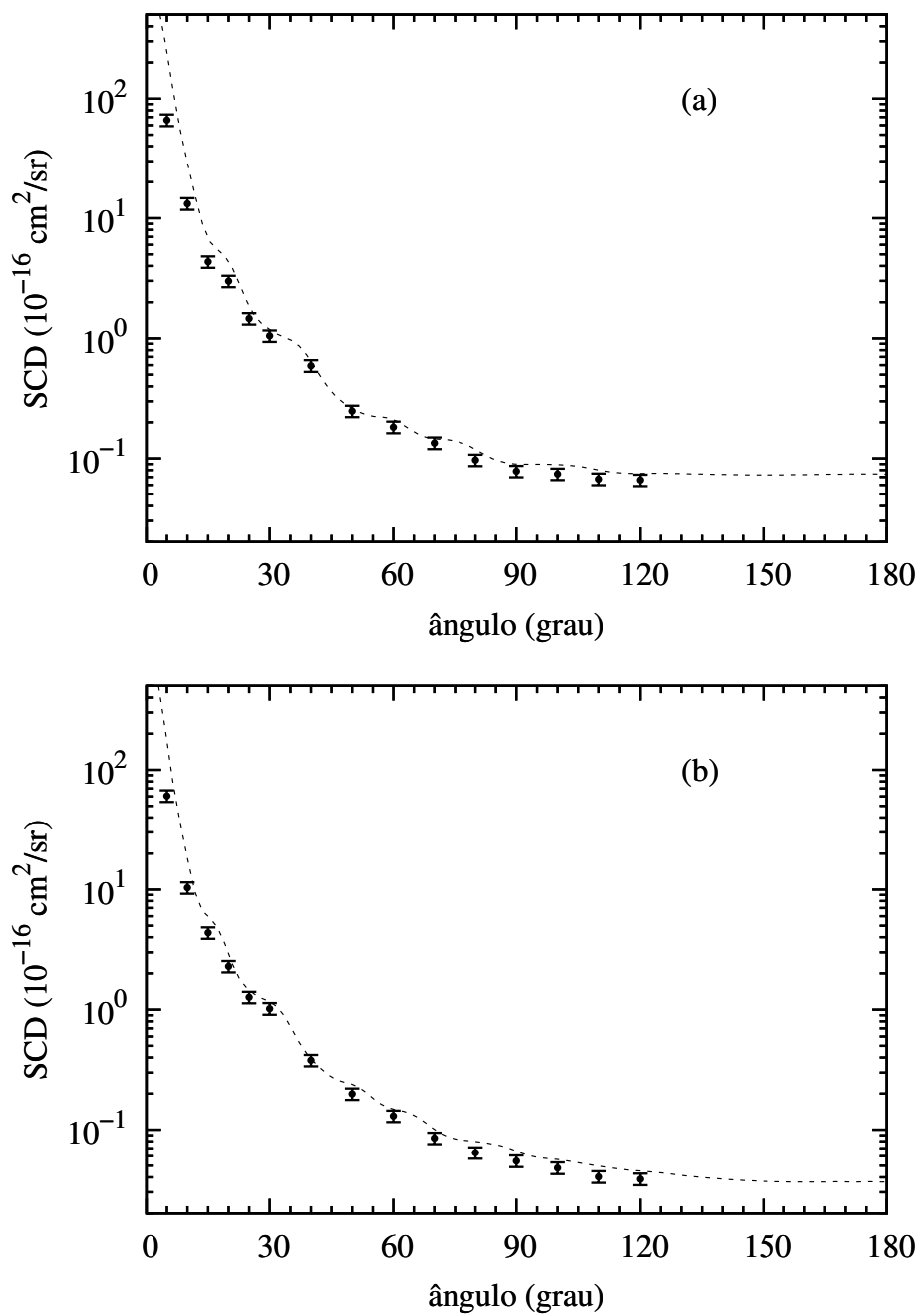


FIGURA 6.15: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.

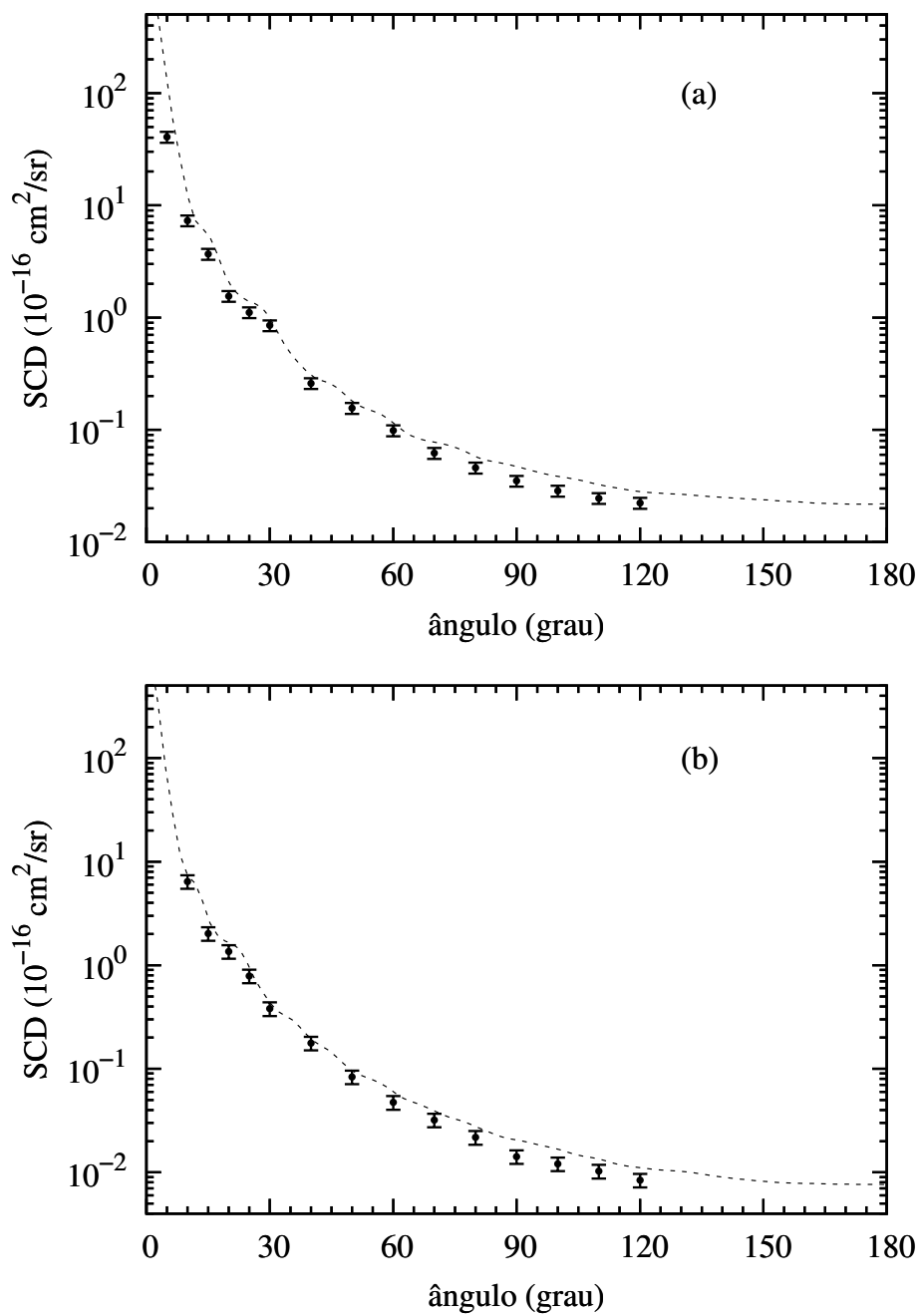


FIGURA 6.16: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetato de etila (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.

TABELA 6.3: Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm²/sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetato de etila medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV. (Valores extrapolados são apresentados entre parênteses).

Ângulo (grau)	E(eV)								
	30	50	100	150	200	300	400	500	800
10	(70)	(77)	37,87	46,79	18,50	13,24	10,34	7,30	6,43
15	34,17	25,03	11,74	12,46	6,06	4,33	4,37	3,68	2,02
20	13,73	12,10	3,77	4,57	3,42	2,99	2,29	1,55	1,36
25	7,43	5,72	1,87	2,49	2,32	1,46	1,27	1,11	0,788
30	4,58	3,22	1,27	1,49	1,24	1,05	1,02	0,851	0,381
40	2,14	1,57	0,812	0,604	0,634	0,593	0,379	0,260	0,177
50	0,968	1,31	0,457	0,379	0,418	0,248	0,199	0,156	0,084
60	0,789	0,624	0,340	0,233	0,217	0,183	0,130	0,099	0,047
70	0,478	0,478	0,252	0,145	0,183	0,135	0,085	0,062	0,032
80	0,439	0,294	0,151	0,151	0,178	0,097	0,064	0,046	0,022
90	0,497	0,223	0,138	0,145	0,139	0,078	0,055	0,035	0,014
100	0,538	0,237	0,144	0,134	0,135	0,074	0,048	0,029	0,012
110	0,635	0,318	0,179	0,160	0,117	0,067	0,040	0,025	0,010
120	1,02	0,424	0,207	0,167	0,122	0,066	0,039	0,022	0,008
130	(1,72)	(0,67)	(0,25)	(0,18)	(0,14)	(0,07)	(0,04)	(0,02)	(0,008)
incerteza(%)	16,5	21,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	15,0

Para o acetato de etila os resultados de SCD foram comparados apenas com os resultados teóricos calculados utilizando o IAM. Em geral, o valores de SCD calculados utilizando modelo IAM concordam qualitativamente bem com os presentes resultados experimentais. Os cálculos do IAM claramente superestimam SCD a 100 eV e abaixo. Isto ocorre provavelmente devido ao fato de que nos cálculos do IAM, a interação-molécula é simplesmente representado por uma soma dos potenciais atômicos. E esta aproximação é falha em energias baixas, onde o elétron incidente tem menos capacidade de penetrar na molécula, e assim a dispersão seriam dominadas por potenciais de longo alcance.

6.1.5 Acetaldeído

Acetaldeído, (CH_3CHO), é produzido e decomposto na atmosfera terrestre através de fotólise. O mecanismo de formação habitual é a decomposição fotoquímica de compostos orgânicos, e sucessiva oxidação. É um dos aldeídos mais simples e é um importante intermediário entre formaldeído (H_2CO) e acetona (CH_3COCH_3), além de ser um bom precursor na formação de cetonas⁴⁹.

É notável que as moléculas orgânicas, como o acetaldeído são importantes para compreender a evolução astroquímica. Estas moléculas orgânicas não são importantes apenas para o estudo do meio interestelar, mas também no setor industrial no desenvolvimento e produção de novos materiais, como por exemplo materiais poliméricos. Por essa razão, há um grande interesse em estudar todos os mecanismos de interação de elétrons com acetaldeído. Na literatura temos apenas dado experimental de Gauf et al⁴⁰. de seção de choque diferencial absoluta para acetaldeído em uma pequena faixa de energia de 1 a 50 eV.

A seguir, serão apresentados os dados experimentais de SCD absolutas para acetaldeído no intervalo de 30 a 800 eV comparados aos cálculos teóricos do IAM e MCOP. As incertezas para os padrões secundários incluindo aquelas associadas a natureza estatística das intensidades de dispersões medidas para cada um dos gases (estima-se em 3%), as incertezas das flutuações de pressão, leitura de corrente do feixe de elétrons, espalhamento fundo (estima-se menos de 2% cada), e da incerteza associada com o procedimento de normalização pela (TFR) (6%), portanto incertezas globais estimadas para medidas realizadas a 30 eV é de 16,5%, a 50 eV é 21% , a 800 eV é 15% e as demais energias a incerteza estimada é 11%.

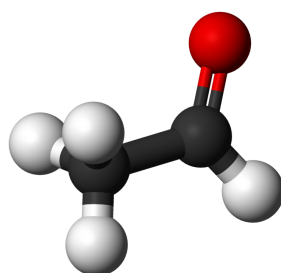


FIGURA 6.17: Estrutura tridimensional da molécula de acetaldeído. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e o átomo de oxigênio por uma esfera vermelha.

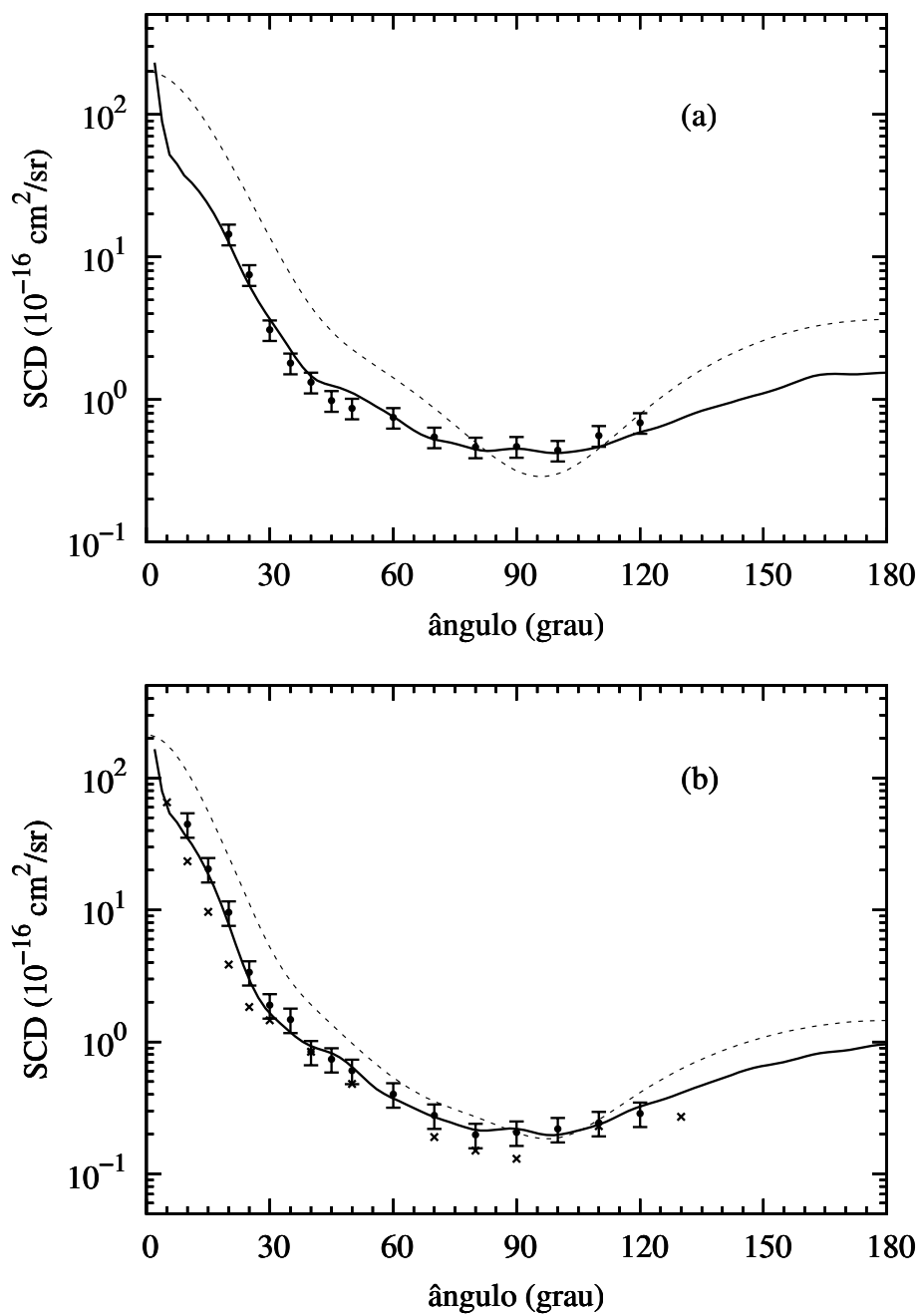


FIGURA 6.18: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV. X, Gauf et al⁴⁰.

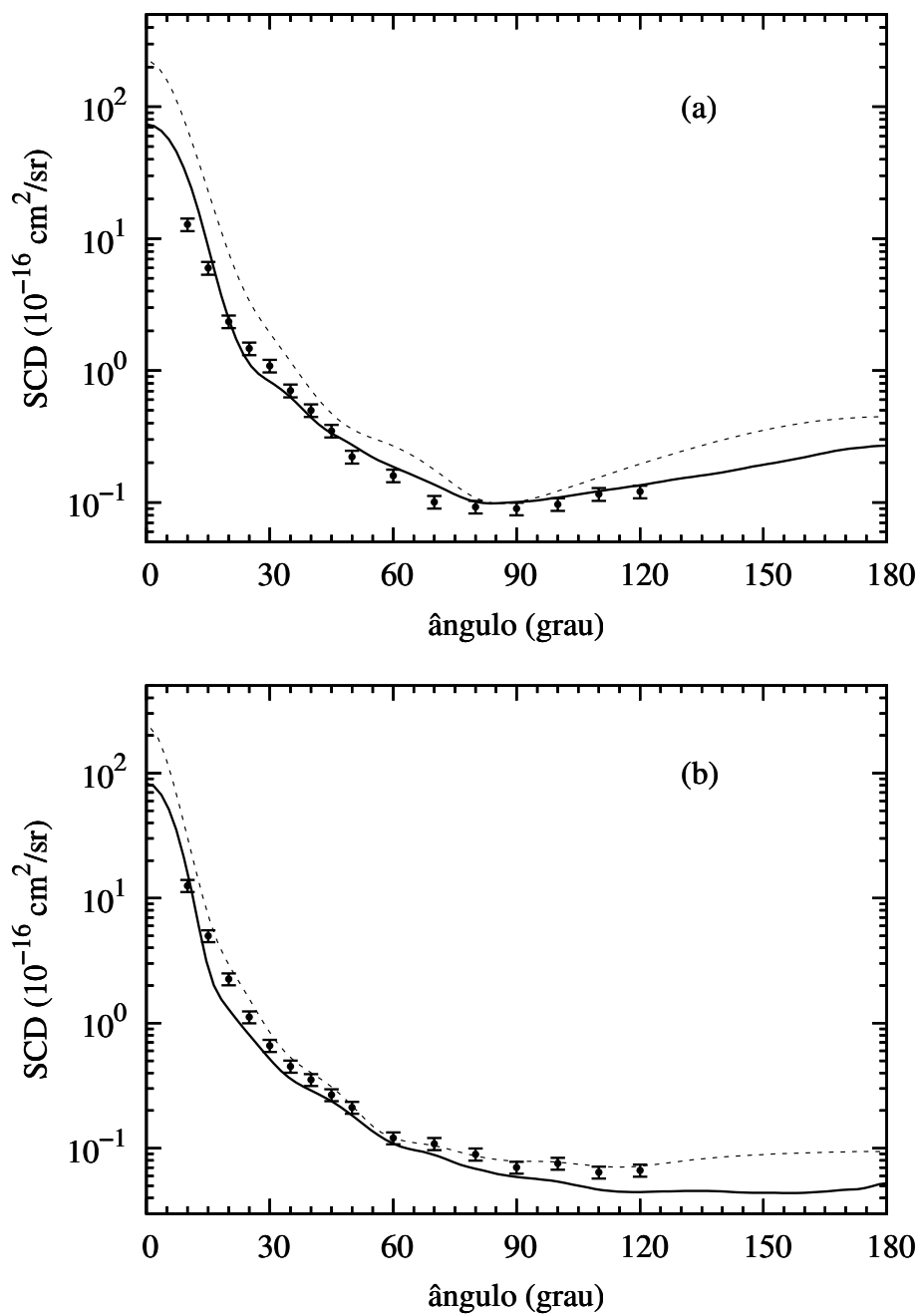


FIGURA 6.19: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetone (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.

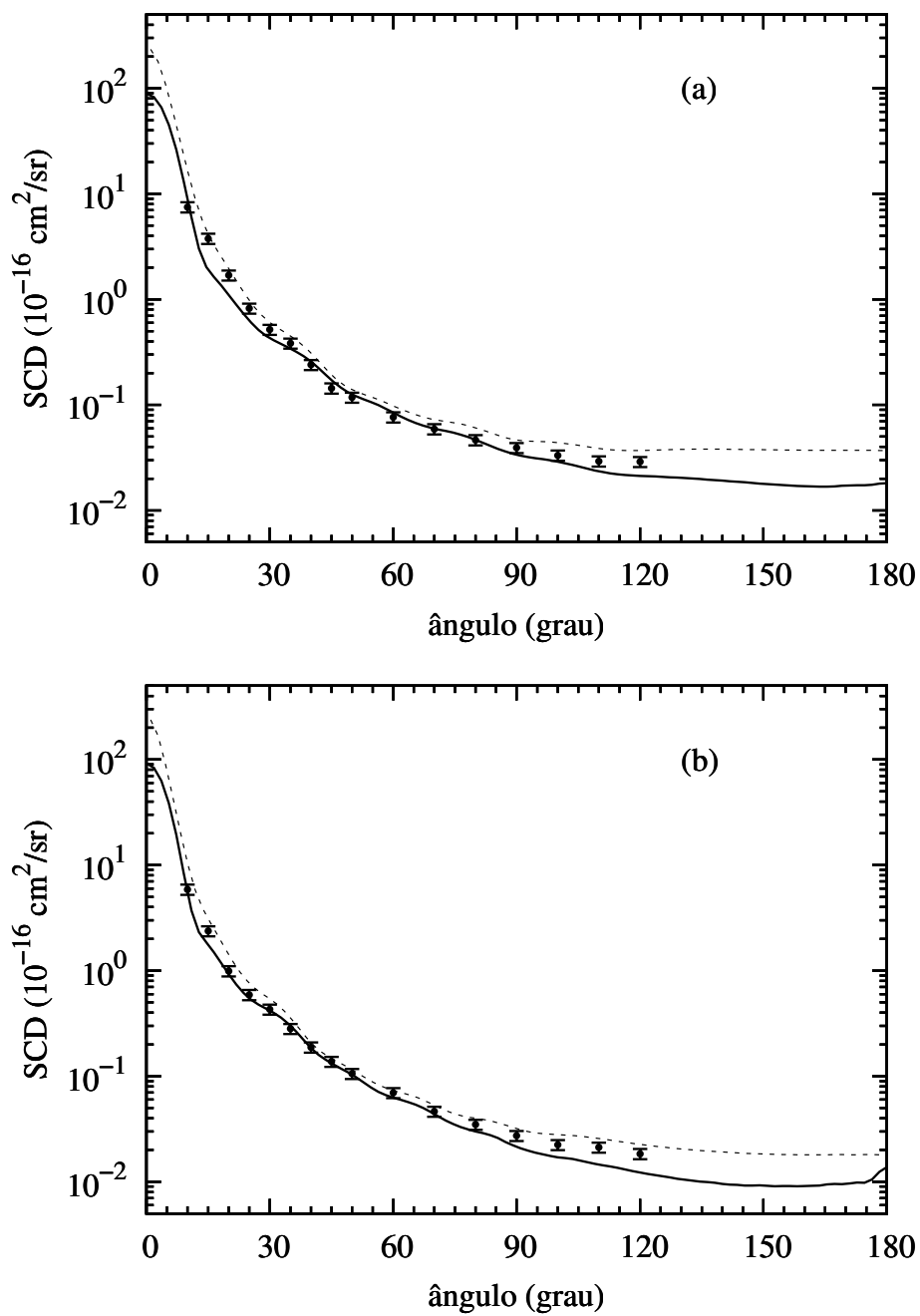


FIGURA 6.20: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.

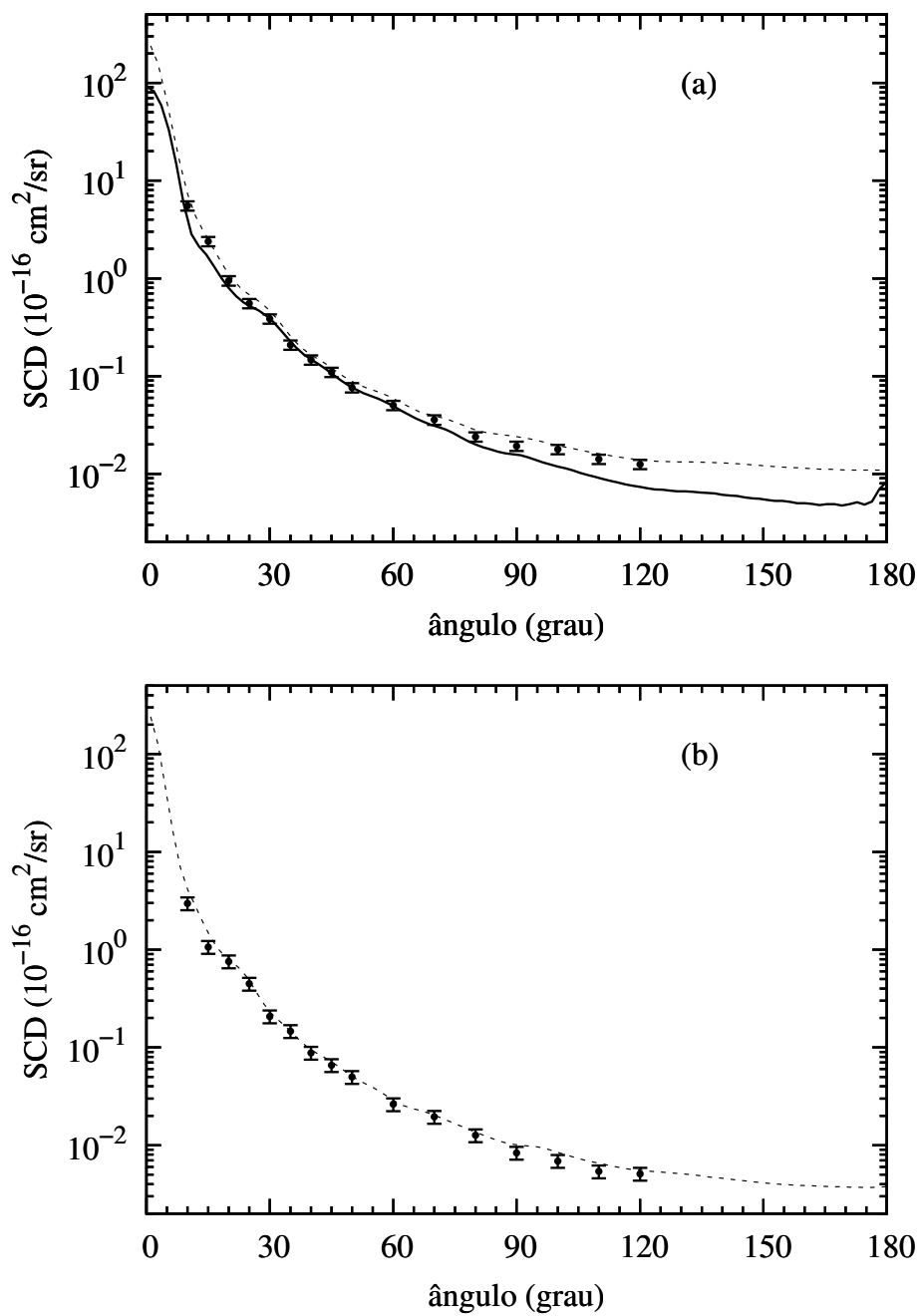


FIGURA 6.21: Seções de choque diferenciais elástica e^- -acetaldeído (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.

TABELA 6.4: Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm²/sr) para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetaldeído medidas nos intervalos de 10° a 130° e de 30 a 800 eV.

Ângulo (grau)	E(eV)								
	30	50	100	150	200	300	400	500	800
10		44,63	12,82	15,79	12,58	7,49	5,88	5,53	2,97
15		20,42	5,99	7,12	4,98	3,77	2,37	2,39	1,06
20	14,43	9,58	2,35	3,10	2,26	1,69	0,99	0,95	0,76
25	7,49	3,38	1,47	1,70	1,12	0,82	0,59	0,55	0,45
30	3,08	1,90	1,09	1,01	0,66	0,52	0,43	0,39	0,21
35	1,80	1,48	0,70	0,58	0,45	0,38	0,28	0,21	0,15
40	1,32	0,84	0,50	0,39	0,35	0,24	0,19	0,15	0,088
45	0,98	0,74	0,35	0,31	0,27	0,14	0,13	0,11	0,066
50	0,87	0,61	0,22	0,23	0,21	0,12	0,10	0,076	0,049
60	0,75	0,40	0,16	0,12	0,12	0,077	0,069	0,050	0,026
70	0,55	0,28	0,0	0,084	0,11	0,059	0,046	0,036	0,019
80	0,46	0,20	0,092	0,079	0,089	0,046	0,035	0,024	0,013
90	0,47	0,21	0,089	0,063	0,070	0,039	0,027	0,019	0,0083
100	0,44	0,22	0,097	0,064	0,076	0,033	0,022	0,018	0,0069
110	0,56	0,24	0,12	0,069	0,064	0,029	0,021	0,014	0,0054
120	0,76	0,29	0,12	0,072	0,066	0,029	0,018	0,013	0,0051
incerteza(%)	16,5	21,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	15,0

Em geral, o cálculo teórico MCOP concorda bem com os presentes resultados medidos para acetaldeído. Entretanto, a 200 eV e acima, os resultados MCOP subestimam o SCD em ângulos maiores de espalhamento. Essa discrepância também foi observada no estudo de espalhamento de elétrons com moléculas. E ocorre principalmente devido à falta de convergência na expansão de centro único da parte nuclear do potencial estático para átomos a alguns angstroms de distância do centro de expansão. Os efeitos dessa falta de convergência são particularmente pelas altas energias incidentes e devido ao fato de que o elétron espalhado pode penetrar profundamente no alvo.

A 200 eV e abaixo, os cálculos do IAM superestimam claramente a SCD experimental. No entanto, estas discrepâncias diminuem com o aumento de energias incidentes.

É interessante notar que os resultados teóricos calculados usando o IAM em ângulos maiores de espalhamento estão em melhor acordo com os dados medidos do que aqueles obtidos pelo cálculo MCOP para energias mais elevadas do que 300 eV. Isto é devido à natureza multicêntrica da potencial interação utilizado nos cálculos IAM.

6.1.6 Dimetil dissulfeto (DMDS)

O dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3) na Fig 6.22 é um alvo interessante devido à presença de uma ligação S-S (dissulfeto). Esta ligação é semelhante ao das ligações S-S encontradas em uma variedade de proteínas, em que elas são fundamentais para conferir estabilidade as estruturas secundárias destas macromoléculas⁵⁰. A clivagem das ligações de dissulfeto em proteínas pode estar associada as interações com elétrons, estudos envolvendo as interações com DMDS têm sido muito exploradas e objeto de uma série de investigações. Porém, ainda há uma enorme carência em dados experimentais acurados de seções de choque, incluindo seção de choque diferencial e integral.

Uma hipótese para carência de dados experimentais de seção de choque diferencial para DMDS, é a dificuldade encontrada para produzir um feixe gasoso estável, devido a sua baixa volatilidade. Para superar essa dificuldade, a estratégia adotada neste trabalho, para obter os valores absolutos de seção de choque diferencial foram realizadas medidas em baixas pressões ($P < 0,3$ Torr). Nesta condição assumimos que as contribuições de segunda ordem podem ser desconsideradas e a equação de (4.3) torna-se mais simples sendo que a razão entre os fluxos e dada apenas pela razão entre as pressões⁵¹.

Nas Figs 6.23 a 6.26, serão apresentados os dados experimentais de SCD absolutas para dimetil dissulfeto na faixa de energias de 30 a 800 eV comparados com os cálculos teóricos IAM e MCOP. As incertezas globais estimadas para medidas realizadas a 30 e 800 eV é de 16,5%, a 50 eV é 21% , e as demais energias a incerteza estimada é 11%.

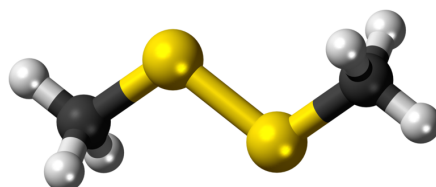


FIGURA 6.22: Estrutura tridimensional da molécula de dimetil dissulfeto. Os átomos de carbono são representados por esferas pretas, os átomos de hidrogênio por esferas brancas e os átomos de enxofre por esferas amarelas.

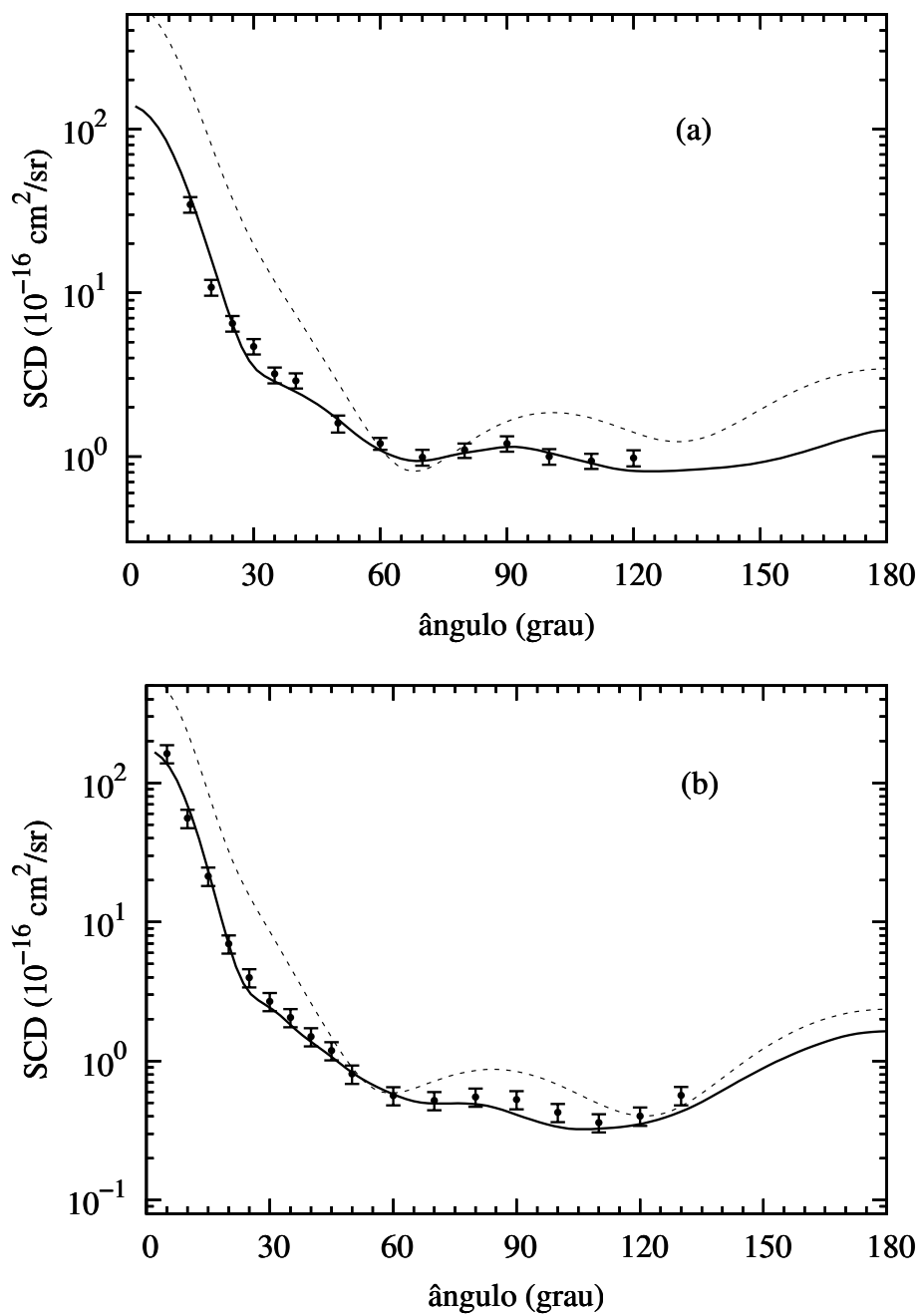


FIGURA 6.23: Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 30 eV (b) 50 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 30 eV e (b) 50 eV.

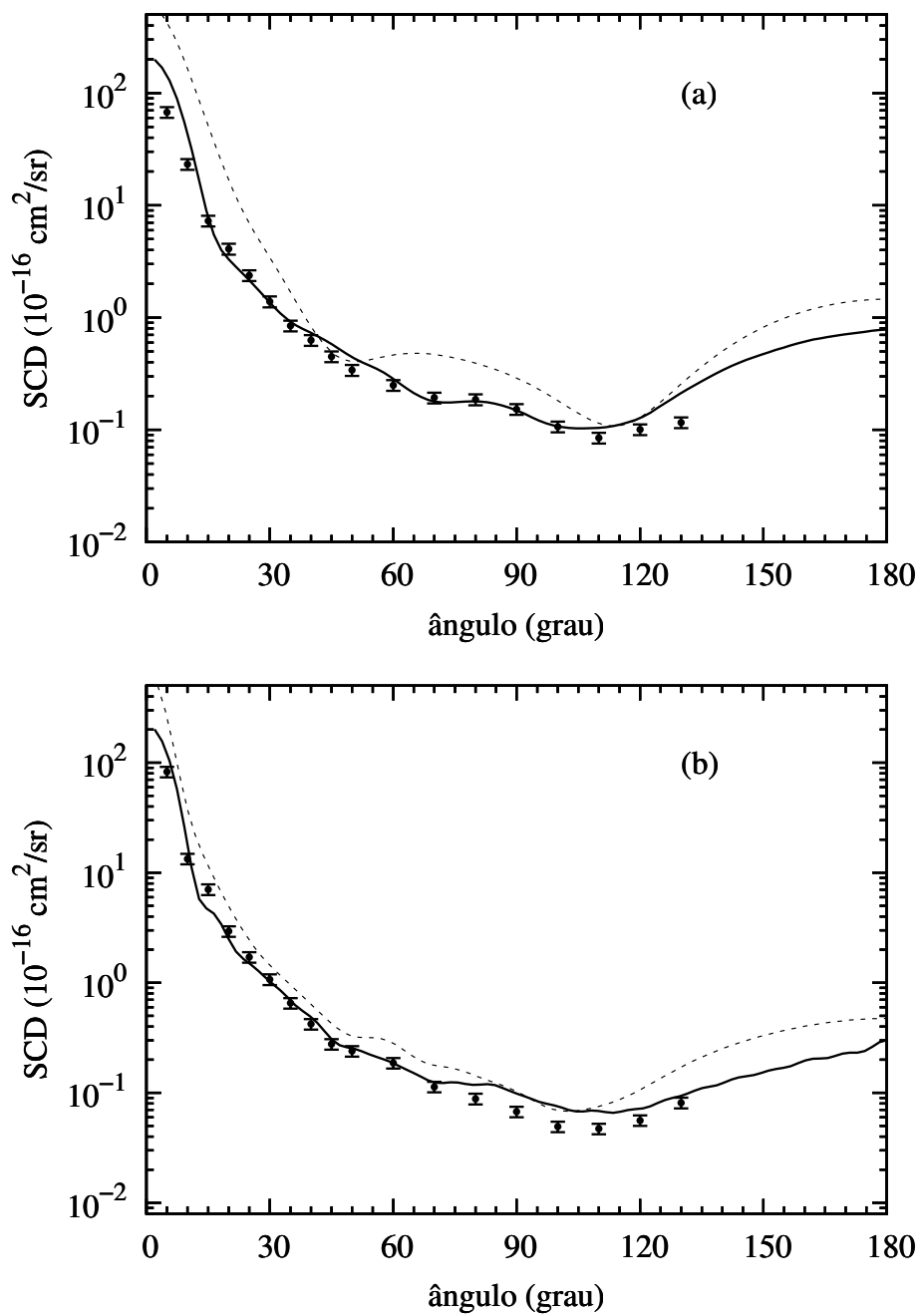


FIGURA 6.24: Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 100 eV (b) 200 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 100 eV e (b) 200 eV.

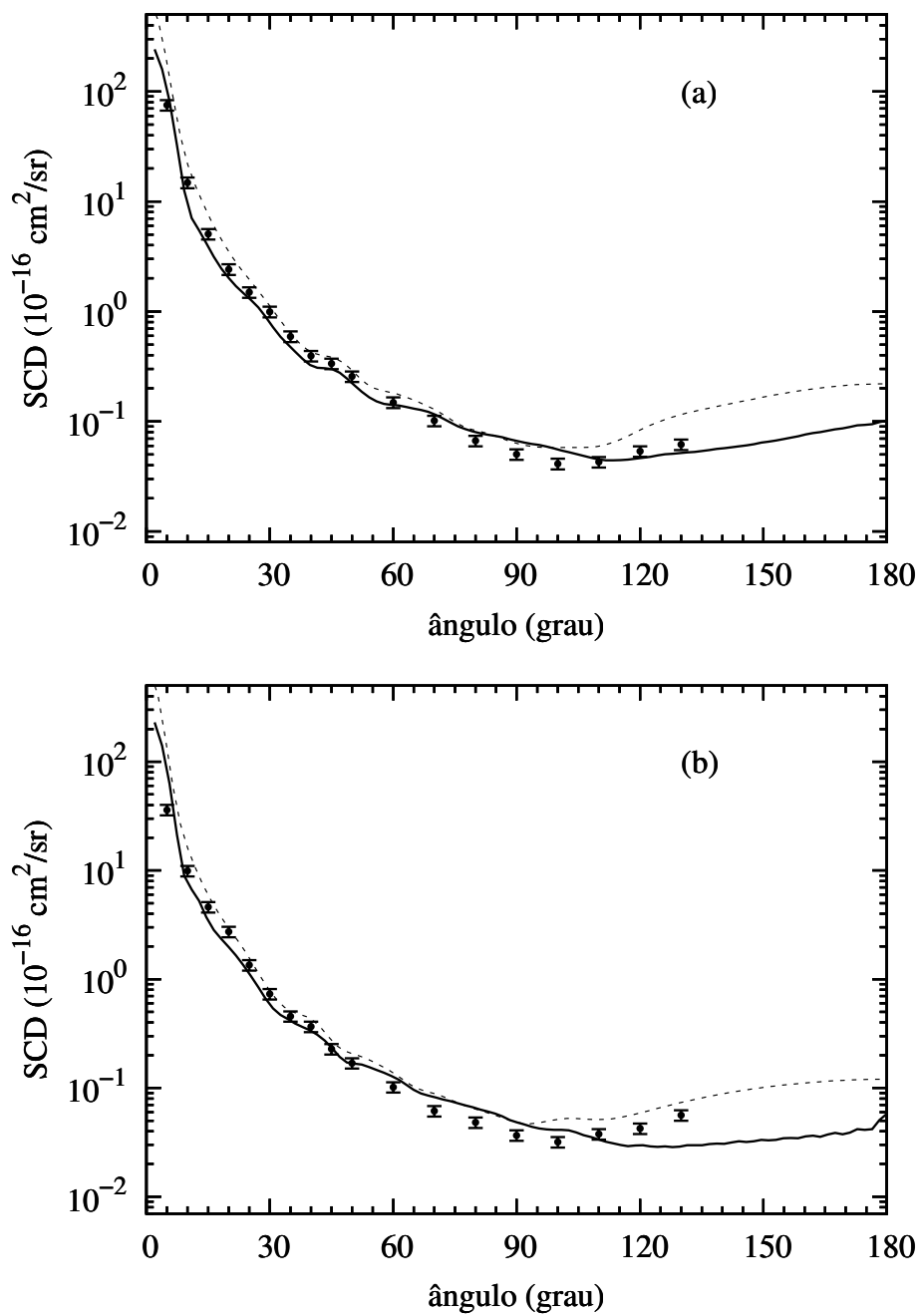


FIGURA 6.25: Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 300 eV (b) 400 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 300 eV e (b) 400 eV.

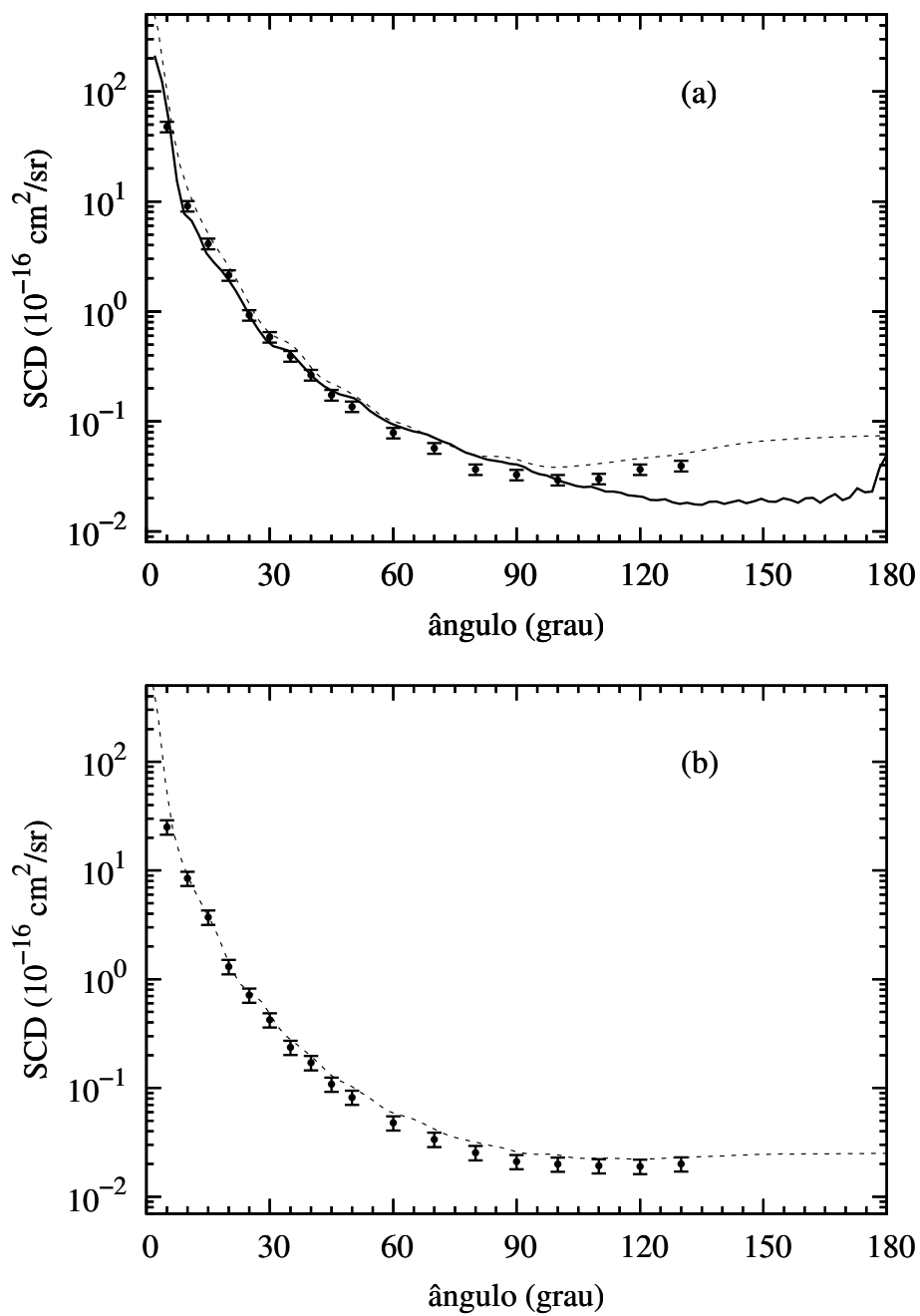


FIGURA 6.26: Seções de choque diferenciais elástica e^- -dimetil dissulfeto (a) 500 eV (b) 800 eV. Idem Fig 6.3 para (a) 500 eV e (b) 800 eV.

TABELA 6.5: Seções de choque diferenciais elástica (10^{-16} cm²/sr) para espalhamento de elétrons por moléculas de dimetil dissulfeto medidas nos intervalos de 5° a 130° e de 30 a 800 eV.

Ângulo (grau)	E(eV)								
	30	50	100	150	200	300	400	500	800
5		162,63	67,48	105,92	82,69	75,20	36,07	47,76	25,14
10		55,71	23,21	18,97	13,37	14,84	9,90	9,09	8,46
15	30,3	21,38	7,28	7,71	7,05	5,06	4,62	4,13	3,72
20	10,8	6,96	4,09	3,46	2,93	2,42	2,73	2,14	1,31
25	6,4	3,98	2,37	1,93	1,71	1,49	1,35	0,93	0,71
30	4,5	2,68	1,39	1,05	1,07	0,99	0,73	0,58	0,42
35	3,2	2,05	0,84	0,74	0,65	0,59	0,46	0,39	0,24
40	2,9	1,50	0,63	0,53	0,42	0,39	0,37	0,26	0,17
45	2,3	1,19	0,45	0,38	0,28	0,34	0,23	0,17	0,11
50	1,7	0,81	0,34	0,26	0,24	0,26	0,17	0,14	0,082
60	1,2	0,56	0,25	0,18	0,19	0,15	0,10	0,079	0,048
70	1,0	0,52	0,19	0,15	0,11	0,10	0,061	0,057	0,034
80	1,1	0,55	0,19	0,11	0,088	0,067	0,048	0,037	0,025
90	1,2	0,53	0,15	0,081	0,067	0,050	0,037	0,033	0,021
100	1,1	0,43	0,11	0,056	0,049	0,041	0,032	0,029	0,020
110	0,94	0,36	0,085	0,049	0,047	0,043	0,038	0,030	0,019
120	0,98	0,40	0,10	0,055	0,056	0,054	0,042	0,037	0,019
130		0,56	0,12	0,088	0,081	0,062	0,056	0,039	0,020
incerteza(%)	16,5	21,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	15,0

Os dados experimentais de SCD na faixa de 30 a 800 eV para espalhamento elástica de elétrons por DMDS, são comparados com os resultados teóricos, tanto no MCOP quanto a aproximação IAM, nas energias que se sobrepõem, existe uma boa concordância geral entre as SCD experimentais e os dados teóricos calculados usando uma combinação de MCOP e a aproximação de Padé. No entanto, em 400 eV e acima, os cálculos MCOP subestimam a SCD em ângulos maiores de espalhamento. Este comportamento já foi observado para outros alvos e foi atribuída a baixa convergência nas expansões unicêntricas da parte nuclear do potencial de interação

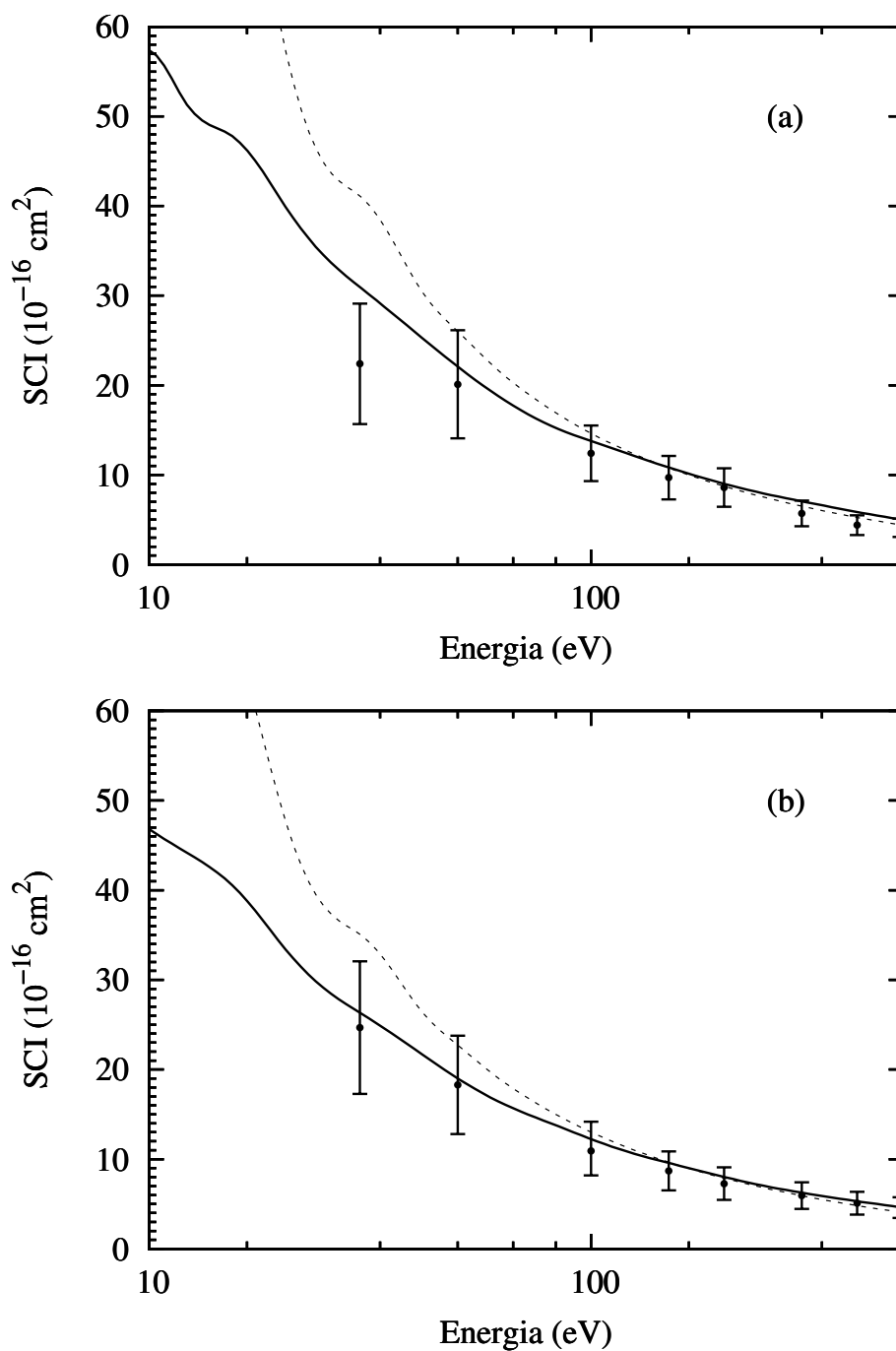


FIGURA 6.27: Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de (a) acetona e (b) formiato de metila. Linha tracejada corresponde ao cálculo IAM (regra da aditividade), linha cheia ao cálculo MCOP e círculos ao resultado experimental.

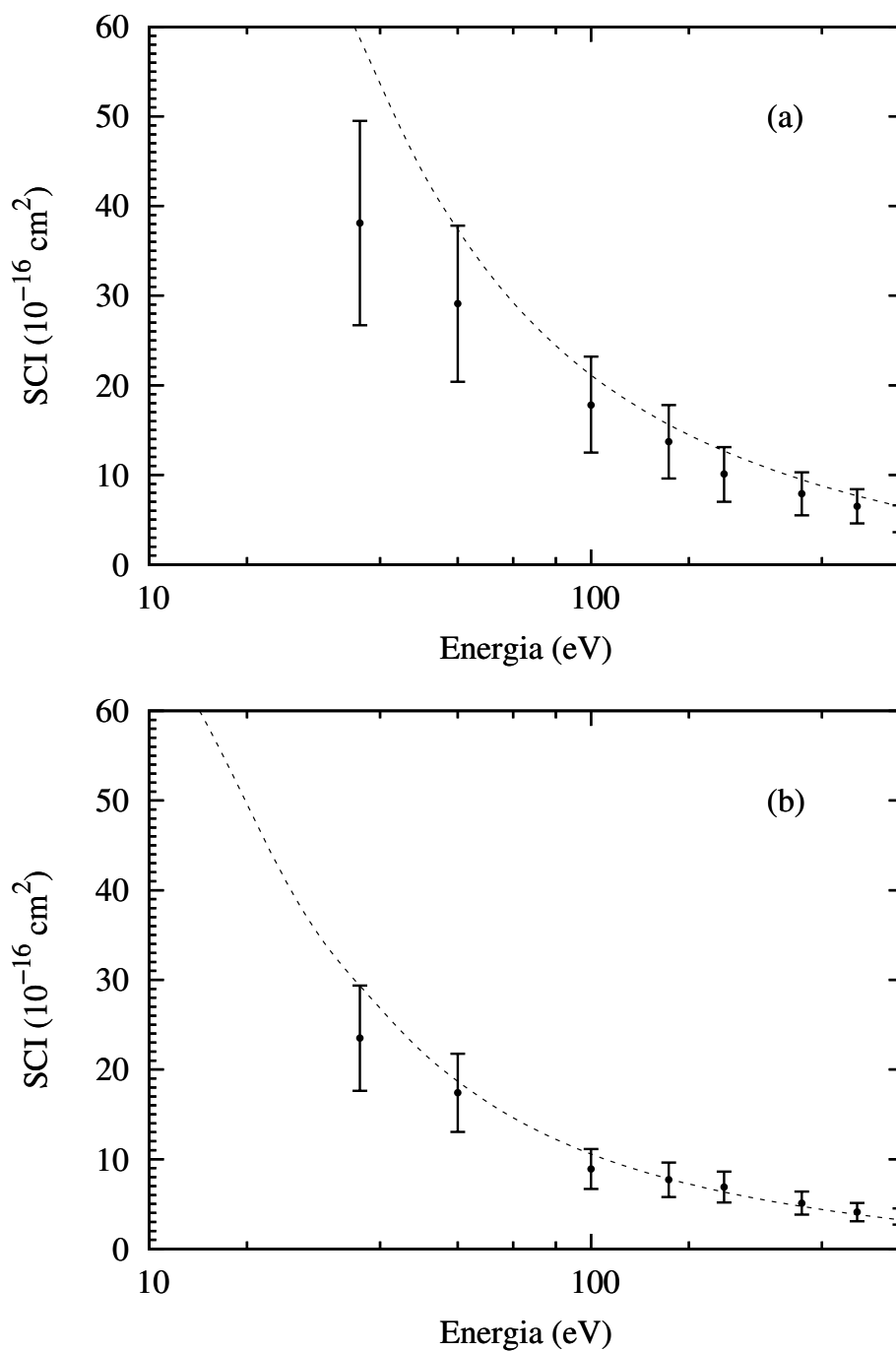


FIGURA 6.28: Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de (a) acetato de etila e (b) acetaldeído. Idem Fig 6.27 mas para (a) acetato de etila e (b) acetaldeído, cálculo MCOP ausente.

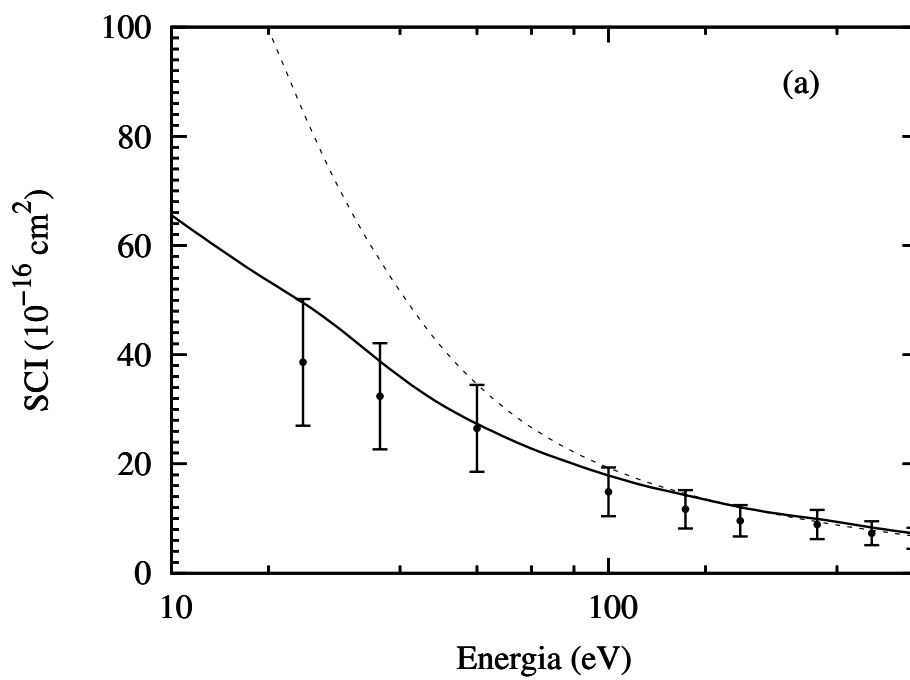


FIGURA 6.29: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de dimetil dissulfeto (DMDS). Idem Fig 6.27 para dimetil dissulfeto.

Capítulo 7

Conclusão

Apresentamos dados experimentais de seções de choque parciais e totais de ionização por impacto de elétrons para a molécula de THF na região de energias de 10 a 800 eV. Nossos resultados de seções de choque totais de ionização em geral apresentam boa concordância com os resultados previamente relatados por Fuss et al.³⁸ no intervalo de 50 a 5000 eV e Bull et al.³⁷ no intervalo de 10 a 285 eV. Comparados com cálculos teóricos realizados na aproximação descrita como Encounter-Binary Beth (BEB) nossos dados experimentais apresentaram em geral valores superiores em todo o intervalo de energia. Esse fato não é surpreendente, visto que se trata de uma aproximação teórica relativamente simples e, portanto, não se deve atribuir a falta de concordância à uma possível inacurácia de nossos resultados. Por outro lado, não encontra-se na literatura dados prévios de seções de choque parciais de ionização para essa molécula para comparação com os dados obtidos por nós. Entretanto, o padrão de fragmentação relativo em função da energia do elétron incidente apresenta boa concordância com os dados de Collin et al.³⁵ até a energia de 50 eV. Em resumo, dados inéditos de seções de choque parciais de ionização bem como dados de seções de choque totais de ionização por impacto de elétrons na região de 10 a 800 eV para a molécula de THF são apresentados neste trabalho.

Por outro lado, foram realizadas medidas de seções de choque diferenciais elásticas para o impacto de elétrons na faixa de energia de 30 a 800 eV para várias outras espécies moleculares, a saber: acetona, formiato de metila, acetato de etila, acetaldeído e dimetil dissulfeto. Para todas as moléculas estudadas não há dados experimentais prévios na literatura para comparação com os dados obtidos em nosso laboratório, exceto para o acetaldeído. Neste caso, encontra-se apenas o trabalho de Gauf et al.⁴⁰ na faixa de energia de 1 a 50 eV, sendo que uma boa concordância é observada com nossos dados para as energias de 30 e 50 eV. Dados de seções de choque integrais elásticas foram obtidos a partir da extrapolação e integração dos

dados de seções de choque diferenciais. Tanto os dados de seções de choque diferenciais quanto os resultados de seções de choque integrais foram comparados com resultados teóricos obtidos por pesquisadores colaboradores ao nosso grupo de pesquisa apresentando, em geral, muito boa concordância. Mais especificamente, os cálculos realizados dentro da aproximação IAM descrevem melhor os dados experimentais acima de 200 eV, como esperado. Por sua vez os cálculos realizados dentro da aproximação MCOP mostram muito boa concordância desde a região de energias mais baixas até cerca de 500 eV.

No contexto acima, os dados experimentais obtidos cumprem um importante papel na validação e aperfeiçoamento das metodologias teóricas voltadas para o estudo da interação elétron-molécula. Por outro lado, os dados absolutos de seções de choque apresentados neste trabalho para diversas espécies moleculares certamente serão úteis para o modelamento e o estudo de ambientes onde os diversos mecanismos de interação elétron-molécula desempenham importante papel na descrição dos fenômenos que ocorrem em tal meio.

Referências Bibliográficas

- 1 KHAKOO, M. A.; LIMA, M. A. P. & TENNYSON, J. "Advances and Challenges in Electron-Molecule Scattering Physics" – A report of the 14th International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms. *Phys. Scripta* **74**, C7 (2006).
- 2 18th Symposium on Application of Plasma Processes Workshop: Workshop on Plasmas as a Planetary Atmosphere Mimics, Vrátna, Slovakia, Eds.: J. Országh, P. Papp, S. Matejčík, 15-20 January (2011).
- 3 SXVII International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (POS-MOL 2011), National University of Ireland, Maynooth, 22 - 25 July (2011).
- 4 Electron Driven Processes at Molecular Level (EDPML 2011), Prague, Czech Republic, 19-21 October (2011).
- 5 JOACHAIN, C. J. "Quantum Collision Theory". North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1983).
- 6 BOUDAIFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A. & SANCHE, L. "Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons". *Science* **287**, 1658 (2000).
- 7 HUELS, M. A.; BOUDAIFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D. & SANCHE, L. "Single, double and multiple double strand breaks induced in DNA by 3-100 eV electrons". *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4467 (2003).
- 8 LEMELIN, V.; BASS, A. D.; CLOUTIER, P. & SANCHE, L. "Absolute vibrational cross section for 1-19 eV electron scattering from condensed tetrahydrofuran (THF)". *J. Chem. Phys.* **144**, 0740701 (2016).
- 9 PTASINSKA, S.; DENIFL, S.; SCHEIER, P. & MARK, T. D. "Inelastic electron interaction (attachment/ionization) with deoxyribose". *J. Chem. Phys.* **120**, 8505 (2004).
- 10 ABDOUL-CARIME, H.; GOHLKE, S. & ILLENBERGER, E. "Site-specific dissociation of DNA bases by slow electrons at early stages of irradiation". *Phys. Rev. Lett.* **92**, 168103 (2004).
- 11 AFLATOONI, K.; SCHEER, A. M. & BURROW, P. D. "Total dissociative electron attachment cross section for molecules constituents of DNA". *J. Chem Phys.* **125**, 054301 (2006).

- 12 BOUCHIHA, J. D.; GORFINKIEL, J. D.; CARON, L. G. & SANCHE, L. "Low-energy electron collisions with methanol". *J. Phys. B.* **40**, 1259 (2007).
- 13 HOMEM, M. G. P.; SUGOHARA, R. T.; SANCHES, I. P.; LEE, M. T & IGA, I. "Cross section for elastic electron collisions with tetrahydrofuran". *Phys. Rev. A.* **80**, 032705 (2009).
- 14 HOMEM, M. G. P.; IZA, P.; FARENZENA, L. S.; CAVASSO-FILHO, R. L.; LEE, M. T. & IGA, I. "Cross section measurements of photoabsorption and ionization quantum yields for tetrahydrofuran in the vacuum-ultraviolet energy range". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 235204 (2009).
- 15 TANAKA, H. & ITIKAWA, Y. "Charged Particle/Photon Interactions with Matter". Recent Advances, Applications, and Interactions, Eds. Y. Hatano and A. Mozumder (RCR Press, Taylor Frances Group, Boca Raton, London, New York) 27-63 (2010).
- 16 BELLOCHE, A.; GARROD, R. T.; MULLER, H. S. P.; MENTEN, K. M.; COMITO, M & SCHILKE, P. "Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N)". *Astronomy & Astrophysics* **499**, 215 (2009).
- 17 EHRENFREUND, P.; BERNSTEIN, M. P.; DWORKIN, J. P.; SANDORF, S. A & ALLAMANDOLA, L. J. "The photostability of amino acids in space". *The Astrophysical Journal.* **550**, L95 (2001).
- 18 GREENBERG, J. M. "Cosmic dust and our origins". *Surface Science.* **500**, 793 (2002).
- 19 HAGEN, W.; ALLAMANDOLA, L. J. & GREENBERG, J. M. "Interstellar molecule formation in grain mantles: The laboratory analog experiments, results and implications". *Astrophysics and Space Science.* **65**, 215 (1979).
- 20 BERNSTEIN, M. P.; DWORKIN, J. P.; SANDORF, S. A.; COOPER, G. W. & ALLAMANDOLA, L. J. "Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues". *Nature.* **416**, 401 (2002).
- 21 HERBST, E. "Three milieux for interstellar chemistry: gas, dust, and ice". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3344 (2014).
- 22 KLEMPERER, W. "Interstellar chemistry". *PNAS.* **103** , 12233 (2006).
- 23 MAZON, N. J.; NAIR, B.; JHEETA, S. & SZYMANSKA, E. "Electron induced chemistry: a new frontier in astrochemistry". *Faraday Discussions.* **168**, 235 (2014).
- 24 WILEY, W. C. & MCLAREN, I. H. "Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution". *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- 25 SANCHES, I. P. "Estudos de Ionização de Moléculas Poliatômicas de Interesse Tecnológico". São Carlos, Programa de pós-Graduação em Química, 2004. Tese de Doutorado. cap. 3.
- 26 HOMEM, M. G. P. "Seções de Choque Diferenciais Absolutas para o Espalhamento Elástico de Elétrons de Energias Baixas e Intermediárias por Moléculas Poliatômicas em Fase Gasosa". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSCar, 2002. Tese de Doutorado, 132 p.

- 27 SUGOHARA, R. T. "Seções de choque da interação de elétrons de energias intermediárias com moléculas poliatômicas e constituintes do DNA". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física-UFScar, 2012 Tese de doutorado. 36 p.
- 28 SRIVASTAVA, S. K.; CHUTJIAN, A & TRAJMAR, S. "Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. I. H_2 ". J. Chem. Phys. **63**, 6 (1975).
- 29 NICKEL, J. C.; ZETNER, P. W.; SHEN, G. & TRAJMAR, S. "Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross sections". J. Phys E: Sci. Instr. **22**, 9, (1989).
- 30 RUMAGAS, F.; ROUNDY, D.; MIKAELIAN, G.; VITUG, G.; RUDNER, M.; SHIH, J.; SMITH, D.; SEGURA, J. & KHAKOO, M. A. "Angular profiles of molecular beams from effusive tube sources". Meas. Sci. Technol. **11**, 1750, (2000).
- 31 HOMEM, M. G. P.; SUGOHARA, R. T.; SANCHES, I. P.; LEE, M. T. & IGA, I. "Cross Sections for Elastic Electron Collisions with Tetrahydrofuran (THF)". Phys. Rev. A **80**, 032705 (2009).
- 32 HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; SUGOHARA, R. T.; SANCHES, I. P. & LEE, M. T. "Role of adsorption effects on absolute electron-molecule cross-section calibration using the relative flow technique". Rev. Sci. Instrum. **82**, 013109 (2011).
- 33 GALLEGOS, E. J. & KISER, R. W. "Electron impact spectroscopy of the four-and five-membered, saturated heterocyclic compounds containing nitrogen, oxygen and sulfur". J. Phys. Chem. **66**, 136 (1961).
- 34 <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109999&Mask=200&Spec>
- 35 COLLIN, J. E. & CONDE-CAPRACE, G. "Ionization and dissociation of cyclic ethers by electron impact". J. Mass Spectrometry and Ion Physics. **1**, 213 (1968).
- 36 DAMPC, M.; SZYMANSKA, E.; MIELEWSKA, B. & ZUBEK, M. "Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions". J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44**, 55206 (2011).
- 37 BULL, J. N.; LEE, J. W. L & VALLANCE, C. "Absolute electron total ionization cross-section: molecular analogues of DNA and RNA nucleobase and sugar constituents". Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10743 (2014).
- 38 FUSS, M.; OLLER, M. J. C.; BLANCO, F.; ALMEIDA, D.; VIEIRA, P. L.; DO, T. P. D.; BRUNGER, M. J. & GARCÍA, G. "Electron-scattering cross section for collision with tetrahydrofuran from 50 to 5000 eV". Phys. Rev. A. **80**, 052709 (2009).
- 39 KIM, Y. K. & RUDD, M. E. "Binary encounter dipole model for electron impact ionization". Phys. Rev. A. **50**, 3954 (1994).
- 40 GAUF, A.; NAVARRO, C.; BALCH, G.; HARGREAVES, L. R.; KHAKOO, M. A.; WINSTEAD, C. & MCKOY, V. "Low-energy elastic electron scattering by acetaldehyde". Phys. Rev. A. **89**, 022708 (2014).

- 41 DUBOIS, R. D. & RUDD, M. E. "Differential cross sections for elastic scattering of electrons from argon, neon, nitrogen and carbon monoxide". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **9**, 2657 (1976).
- 42 PASTEGA, D. F.; LANGE, E.; AMEIXA, J.; BARBOSA, A. S.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; BETTEGA, M. H. F.; VIEIRA, P. L. & SILVA, F. F. "Combined experimental and theoretical on the differential elastic scattering cross section for acetone by electron impact energy of 7.0-50 eV". *Phys. Rev. A.* **93**, 032708 (2016).
- 43 HOMEM, M. G. P.; IGA, I.; SILVA, L. A.; FERRAZ, J. R.; MACHADO, L. E.; SOUZA, G. L. C.; MATA, V. A. S.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R. & LEE, M. T. "Theoretical and experimental investigation of the electron collisions with acetone". *Phys. Rev. A.* **92**, 032711 (2015).
- 44 RAO, D. "A note on the use of the additivity rule for electron-molecule elastic scattering", *Phys. Lett. A* . **160**, 571 (1991).
- 45 JANSEN, R. H. J.; HEER, F. J.; LUYKEN, H. J.; WINGERDEN, B. V. & BLAAUW, H. J. "Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons by helium, neon, argon and molecular nitrogen". *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **9**, 2 (1976).
- 46 HORN, A.; MOLLENDAL, H.; SEKIGUCHI, O.; UGGERUD, E.; ROBERTS, H.; HERBST, E.; VIGGIANO, A. A. & FRIDGEN, T. D. "The gas-phase formation of methyl formate in hot molecular cores". *Astrophys. J.* **611**, 614 (2004).
- 47 SOUZA, G. L. C.; SILVA, L. A.; SOUSA, W. J. C.; SUGOHARA, R. T.; IGA, I.; SANTOS, A. S.; MACHADO, L. E.; HOMEM, M. G. P.; BRESCANSIN, L. M.; LUCCHESI, R. R. & LEE, M. T. "Electron collisions with small esters: A joint experimental-theoretical investigation". *Phys. Rev. A.* **93**, 032711 (2016).
- 48 SMIALEK, M. A.; LABUDA, M.; GUTHMULLER, J.; HUBIN-FRANSKIN, M.; DELWICHE, J.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; MASON, N. J. & VIEIRA, P. L. "Electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photoabsorption, He(I) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations of ethyl acetate". *Eur. Phys. J. D*, **70**, 138 (2016).
- 49 VIEIRA, P. L.; EDEN, S.; MASON, N. J. & HOFFMANN, S. V. "Electronic states spectroscopy of acetaldehyde, CH₃CHO, by high-resolution VUV photo-absorption". *Chem. Phys. Lett.* **376**, 737 (2003).
- 50 SCHULZ, G. E. & SCHIRMER, R. H. "Principles of Protein Structure". Springer-Verlag, New York (1979). cap. 1.
- 51 SILVA, L. A.; MATA, V. A. S.; SOUZA, G. L. C.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; LUCCHESI, R. R.; LEE, M. T. & HOMEM, M. G. P. "Electron interaction with dimethyl disulfide in the low-and intermediate-energy range". *Phys. Rev. A.* **94**, 052704 (2016).