

Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências da Matemáticas e da Natureza Observatório do Valongo

A ESTABILIDADE DE PAHS HIDROGENADOS EM AMBIENTES CIRCUNSTELARES

Dissertação de Mestrado

Aluna

Heidy Mayerly Quitián Lara

Orientadora

Dra. Heloisa Maria Boechat Roberty

OV-UFRJ

Co-orientadora

Dra. Wania Wolff

IF-UFRJ

Rio de Janeiro - Brasil Março de 2016

A Estabilidade de PAHs Hidrogenados em Ambientes Circunstelares

Heidy Mayerly Quitián Lara

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pósgraduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências – Astronomia.

Orientadora: Dra. Heloisa Maria Boechat Roberty - OV/UFRJ

Co-orientadora: Dra. Wania Wolff - IF/UFRJ

Rio de Janeiro - Brasil Março de 2016 Lara, Heidy Mayerly Quitián.

A Estabilidade de PAHs Hidrogenados em Ambientes Circunstelares / Heidy Mayerly Quitián Lara - Rio de Janeiro: UFRJ/ Observatório do Valongo, 2016.

Orientadora: Dra. Heloisa Maria Boechat Roberty

Co-orientadora: Dra. Wania Wolff

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ Observatório do Valongo/

Programa de Pós-graduação em Astronomia, 2016.

Referências Bibliográficas:

1. Nebulosas Planetárias

2. Fotodissociação

3. Fotoionização

4. Tempo de Meia Vida

5. Espectrometria de massas por tempo de voo

6. Luz Síncrotron

I. Observatório do Valongo/UFRJ II. Título (série)

À Alejandro, por sua perseverança e amor, à meu Pai e minha Avó, poeira de estrelas.

À minha família, sempre.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Agradecimentos	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
Introdução	1
Capítulo 1	3
Ambientes Astrofísicos: Estrelas, Nebulosas Planetárias, Meio Interestelar e Circunstelar	3
1.1. Formação estelar	3
1.2.Nebulosa planetária NGC 70271.2.1.Região de fotodissociação	8
 1.3. Composição química no Meio Interestelar e Circunstelar 1.3.1. Reações químicas na fase gasosa 1.3.2. Moléculas carbonadas no meio interestelar 	15 17 20
Capítulo 2	25
Interação da radiação eletromagnética com a matéria	25
Capítulo 3	30
Metodologia Experimental	30
3.1. Radiação Síncrotron	30
3.2. Espectrometria de massa por tempo de voo	33
Capítulo 4	41
Análises e tratamento dos dados experimentais	41
4.1. Espectros de massas e tratamento de dados4.1.1. Ionizações simples	41 41
4.2. Calibração e redução dos dados experimentais	46
Capítulo 5	54
Resultados e discussão	54
5.1. Moléculas de Ciclohexano e Benzeno	54
5.2. Análise dos potenciais de ionização e PIY do Ciclohexano e Benzeno	56
5.3. Seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e fotodissociação	67

5.4. O fluxo de fótons na NGC 7027, a ionização e a destruição de molécu Baios-X	ilas por 72
5.5. Ionizações duplas	
Capítulo 6	83
Conclusões e considerações finais	83
Perspectivas	84
Bibliografia	86
Anexo 1	90
Resultados obtidos na redução dos espectros de coincidências simples nas	energias
UV e Raios-X.	
Espectro em 10,8 eV	90
Espectro em 11,4 eV	91
Espectro em 12,4 eV	92
Espectro em 13 eV	94
Espectro em 14 eV	96
Espectro em 16 eV	
Espectro em 20 eV	100
Espectro em 50 eV	
Espectro em 80 eV	104
Espectro em 100 eV	107
Espectro em 146 eV	110
Espectro em 200 eV	113
Espectro em 284,8 eV	116
Espectro em 287,7 eV	119
Espectro em 300 eV	
Espectro em 301 eV	125
Espectro em 307 eV	129
Anexo 2	133
Anexo 3	134

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama HR	5
Figura 2. Diagrama HR teórico até anã branca	7
Figura 3. Localização da nebulosa planetária NGC 7027	9
Figura 4. Diagrama esquemático das regiões geométricas da NGC 7027	12
Figura 5. Espectro no infravermelho sobre a imagem da NGC 7027	13
Figura 6. Esquema da região de fotodissociação (PDRs) entre a região HII e a nuve	m
molecular.	14
Figura 7. Esquema da reação de Hidrogenação do eteno C ₂ H ₄	17
Figura 8. Esquema da reação de Hidrogenação do Benzeno (C ₆ H ₆)	18
Figura 9. Caminho de formação do PAHs por meio da reação entre Fenil (Benzeno	
ionizado) e acetileno	19
Figura 10. Rota de formação do Benzeno nos ambientes circunstelares	19
Figura 12. Espectro no IV da região de fotodissociação da nebulosa planetária NGC	7
7027 e da Barra de Órion	22
Figura 13. Espectro IV do Ciclohexano e Benzeno, mostrando o deslocamento das	
bandas C-H aromáticas e alifáticas	23
Figura 14. Exemplos de algumas estruturas de PAHs hidrogenados ou Hn-PAHs _	24
Figura 15. Interação da radiação com a matéria	25
Figura 16. Representação esquemática dos processos de ionização na camada intern	1a 28
Figura 17. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	30
Figura 18. Diagrama esquemático da radiação síncrotron.	32
Figura 19. Esquema da localização das linhas do LNLS	32
Figura 20. Câmara de vácuo da linha TGM do LNLS	34
Figura 21. Espectrómetro de massas,	36
Figura 22. Espectros da fragmentação da molécula de Ciclohexano (C ₆ H ₁₂) por fóto	ons
UV de 80 eV	43
Figura 23. Espectros da fragmentação da molécula de Ciclohexano (C ₆ H ₁₂) devido	a
interação com fótons de raios-X em 287,7 eV.	44
Figura 24. Mapa das coincidências duplas do Ciclohexano tomado a 301 eV	47

Figura 25. Espectro de massas do Ciclohexano obtido com fótons na energia de 100	
eV, no UV	_48
Figura 26. Espectro de massas do Ciclohexano obtidos com fótons na energia de 307	7
eV, na faixa dos Raios-X moles	_48
Figura 27. Exemplo da calibração do espectro do Ciclohexano em 80 eV	_49
Figura 28. Exemplo da identificação das famílias de íons do Ciclohexano em 287,7	
eV	_50
Figura 29. PIY do Ciclohexano em 287,7 eV	_51
Figura 30. PIY do Benzeno em 285,4 eV	_52
Figura 31. Distribuição dos íons formado pela fragmentação do Ciclohexano nas	
energias correspondentes aos 10,8 – 200 eV do espectro UV, respeito a seu PIY.	_53
Figura 32. Distribuição dos íons formado pela fragmentação do Ciclohexano nas	
energias correspondentes aos 280-307 eV dos Raios-X moles, respeito a seu PIY.	_53
Figura 33. Molécula do Ciclohexano	_55
Figura 34. Estrutura do Ciclohexano em suas duas configurações	_55
Figura 35. Representações da molécula do Benzeno	_56
Figura 36. Espectro de massas do Ciclohexano e Benzeno em 20 eV e 21,21 eV	
respectivamente	_57
Figura 37. Rendimento (PIY) do Ciclohexano ionizado em função da energia do	
fóton	_58
Figura 38. PIY do Ciclohexano em 20 eV e a seção de choque de fotoabsorção e seu	S
potenciais de ionização IP,	_59
Figura 39. PIY do Benzeno em 21,21 eV, sobre a seção de choque de fotoabsorção e	,
seus potenciais de ionização	_59
Figura 40. Esquema da probabilidade de absorção em função da energia dos fótons	_60
Figura 41. Produção do íon pai em função da energia do fóton	_61
Figura 42. PIY do Ciclohexano ionizado $(C_6H_{12}^+)$ comparado com o do Benzeno	
ionizado ($C_6H_6^+$) em função da energia dos fótons.	_62
Figura 43. Esquema dos processos de fragmentação do Ciclohexano e do Benzeno _	_63
Figura 44. Espectro de massas do Ciclohexano e Benzeno a 301 eV	_64
Figura 45. Seção de choque de fotoabsorção no UV e Raios-X do Ciclohexano e	
Benzeno	_68

Figura 46. PIY do C_6H_{12} em função da energia dos fótons sobre a seção de choque de	;
fotoabsorção	68
Figura 47. PIY do C ₆ H ₆ $^+$ em função da energia dos fótons e a Seção de choque de	
fotoabsorção	.69
Figura 48 . Comparação do PIY do C_6H_{12} ⁺ e C_6H_6 ⁺ nas energias na faixa dos Raios-X	e
a seção de choque de fotoabsorção	.69
Figura 49. Seção de choque de fotodissociação ou destruição do Ciclohexano e do	
Benzeno	70
Figura 50. Seção de choque de fotoionização do Ciclohexano e do Benzeno	71
Figura 51. Seção de choque de fotodissociação e fotoionização do Ciclohexano na fai	xa
dos 284-307 eV	71
Figura 52. Valores de n _H	74
Figura 53. Fluxo da Nebulosa Planetária NGC 7027 com e sem atenuação sofrida pel-	0
efeito da profundidade ótica	75
Figura 54. Taxas de fotodissociação das moléculas C_6H_{12} e C_6H_6 em função do fluxo	de
fótons da NGC 7027 por energia nos Raios-X	76
Figura 55. Taxas de fotoionização das moléculas C_6H_{12} e C_6H_6 em função do fluxo da	1
NGC 7027 por energia nos Raios-X	76
Figura 56. Meia vida do Ciclohexano e Benzeno em função do fluxo na Nebulosa NC	ЪС
7027 na faixa dos Raios-X moles	77
Figura 57. Coincidências duplas dos íons formados por um e dois C com H^+ e as	
coincidências duplas do H ⁺ com H ₂ ⁺	80
Figura 58. Coincidências duplas dos íons formados por três e quatro C com H ⁺	81
Figura 59. Coincidências duplas dos íons formados por cinco e seis C com H ⁺	81
Figura 60. Coincidências duplas do íon $C_2H_3^+$ com íons formados por dois três e quat	ro
C.	82

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características da estrela central da NGC 702710
Tabela 2. Caraterísticas físicas das regiões da NGC 7027
Tabela 3. Energias de ligação e comprimentos de onda que fornecem a fotólise16
Tabela 4. Transições vibracionais das moléculas de Hidrocarbonetos, identificadas no
meio interestelar difuso23
Tabela 5. Regiões do Espectro eletromagnético
Tabela 6. Processos de excitação e relaxamento da matéria de acordo a seu estado de
fase
Tabela 7 . Características principais da linha TGM
Tabela 8 . Potenciais aplicados no MS-TOF para a detecção de íons e elétrons
Tabela 9. Percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos do Ciclohexano em
função da energia do fóton UV65
Tabela 10. Percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos do Ciclohexano em
função da energia dos fótons de Raios-X moles66
Tabela 11. Valores da densidade numérica n _H da NGC 7027
Tabela 12. Seção de choque de fotodissociação (σ_d), seção de choque de fotoionização
(σ_i), taxa de destruição (K _d ,), taxa de ionização (K _i ,) e meia vida (t _{1/2}) do Ciclohexano
C ₆ H ₁₂ em função da energia dos fótons hv78
Tabela 13 . Seção de choque de fotodissociação (σ_d), seção de choque de fotoionização
(σ_i), taxa de destruição (K _d ,), taxa de ionização (K _i ,) e meia vida (t _{1/2}) do Benzeno C ₆ H ₆
em função da energia dos fótons hv

Agradecimentos

À Professora Heloisa M. Boechat, por sua orientação e grande vontade de compartilhar conhecimento, a oportunidade de trabalhar com ela é uma das experiências mais bonitas de meu trabalho de Mestrado, muito obrigada.

À Professora Wania Wolff, do Instituto da Física da UFRJ, por sua co-orientação, apoio e ajuda na realização deste trabalho e por suas grandes dicas no trabalho experimental, o qual foi uma ótima experiência.

A meus colaboradores Fabio de Almeida Ribeiro, Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, do instituto de Química da UFRJ e a Thiago Monfredini companheiro no Observatório do Valongo.

Aos professores com os que compartilho dia a dia, por enriquecer e fortalecer minha decisão de ser Astrônoma.

A meus companheiros, por compartir experiências e mostrar que apesar das dificuldades é bom olhar para o céu.

A meus amigos, Sergio, Mario e Lelys, por sua vontade e animo que sempre ajuda nos momentos adequados.

A mi mágico quark, mi rosa de los vientos.... Que nunca me deja sola, por esta y mil más...

Resumo

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), constituídos de anéis benzênicos, assim como os PAHs hidrogenados (H_n-PAHs), compostos com excesso de átomos de H periféricos, emitem bandas no infravermelho (3–12 μ m) devido as transições vibracionais. Estas moléculas estão presentes em diversos ambientes astrofísicos. Por exemplo, a banda em 3,3 μ m, atribuída a vibração da ligação C-H dos compostos aromáticos, geralmente está acompanhada da banda em 3,4 μ m, atribuída a vibração do C-H dos compostos alifáticos. As abundâncias destas moléculas aromáticas e alifáticas em ambientes circunstelares e interestelares dependem das taxas de formação e de destruição pela radiação UV e raios-X.

Neste trabalho, estudamos experimentalmente a fotoionização e fotodissociação do Benzeno hidrogenado, a molécula Ciclohexano (C₆H₁₂), nas faixas de energia no ultravioleta (10-100 eV) e os Raios-X moles (280-310 eV), para isto, foram analisados os espectros de massa dos fragmentos iônicos, produzidos pela interação dos fótons com a molécula em fase gasosa, sendo determinada a produção de cada íon em função da energia dos fótons. Além disso, foi analisada a estabilidade da molécula do Ciclohexano, por meio da identificação dos íons formados dependendo da faixa de energia, sendo observada uma maior produção de fragmentos iônicos do grupo etilo (C₂H_n⁺) e propilo (C₃H_n⁺).

Determinamos o fluxo de fótons em função da energia na região de fotodissociação da Nebulosa planetária NGC 7027, levando em conta a atenuação provocada pelo H e pelos grãos. A partir dos valores dos fluxos de fótons e das seções de choque de fotoionização e fotodissociação determinamos as taxas de ionização e de destruição das moléculas do Ciclohexano e do Benzeno (C_6H_6), avaliando assim sua estabilidade estrutural, frente ao fluxo de radiação emitido pela estrela central na região de fotodissociação da nebulosa.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), constituted by benzenics rings, as well as hydrogenated PAHs (H_n -PAHs), compounds with excess peripherals H atoms, emit infrared bands (3-12 µm) due to the vibrational transitions. These molecules are present in different astrophysical environments. For example, the band at 3.3 µm, assigned to vibration of aromatic C-H bonds, generally accompanied by the band at 3.4 µm, assigned to vibration of aliphatic C-H bonds. The abundances of these aromatic and aliphatic molecules in interstellar and circumstellar environments depend on the rates of formation and destruction by UV and X-rays radiation.

In this work, we study experimentally the photoionization and photodissociation of hydrogenated Benzene, the Cyclohexane molecule (C_6H_{12}), the energy bands of ultraviolet (10-100 eV) and X-rays soft (280-310 eV). For this, were analyzed the mass spectra of ionic fragments, produced by the interaction of photons with the molecule in the gas phase, the production for each ion is calculated as a function of photon energy. Moreover, was analyzed the stability of Cyclohexane molecules by the identifications the ions formed depending on the energy band and it was observed a greater production of fragment ions of the ethyl group ($C_2H_n^+$) and propyl group ($C_3H_n^+$).

We determine the photons flux in the photodissociation region in the nebula NGC 7027 in function of energy, taking account the attenuation caused by the H and the grains. From the values of the photons flux, photoionization and photodissociation cross section, we determine the ionization and destruction rates of the molecules of cyclohexane and benzene (C_6H_6), thus evaluating its structural stability against radiation flux emitted by the central star in photodissociation region of this nebula.

Introdução

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs), são estruturas moleculares, constituídas principalmente por multiples anéis de Benzeno (Woods, et al. 2003), unidos por meio de ligações duplas alternadas chamadas de tipo aromático. Estas moléculas são identificadas no espectro infravermelho pela banda em 3,3 µm. No entanto, em regiões do meio circunstelar e interestelar com excesso de H, a reação de hidrogenação passa a ser importante levando a formação de PAHs hidrogenados ou súper hidrogenados (Hn-PAHs). Estes Hn-PAHs são identificados pela banda em 3,4 µm, característica das ligações alifáticas C-H das moléculas orgânicas (Li & Draine, 2012).

Quando a molécula de Benzeno (C_6H_6), é totalmente hidrogenada, a molécula passa a ter uma estrutura cíclica de 6 átomos de C com 12 H periféricos ou Ciclohexano (C_6H_{12}), unidos por meio de ligações simples (alifáticas).

Pelos modos vibracionais característicos das moléculas aromáticas $(3,3 \ \mu m)$ e alifáticas $(3,4 \ \mu m)$, atribuídos ao estiramento e flexão da ligação C-H, foram identificados os PAHs e Hn-PAHs em vários objetos astrofísicos, incluindo a nebulosa planetária NGC 7027 (Tielens 2008). Acredita-se que neste objeto existe a mistura de compostos alifáticos ligados com moléculas aromáticas, além da presença de diversos íons moleculares entre eles alguns dos fragmentos que podem ser produzidos pela fragmentação de moléculas como o Benzeno e o Ciclohexano.

A NGC 7027, nosso objeto de estudo neste trabalho, além dos PAH foram identificados diversos íons moleculares entre eles alguns dos fragmentos que podem ser produzidos pela fragmentação de moléculas como o Benzeno (C_6H_6) e o Ciclohexano (C_6H_{12}), isto é, o Benzeno hidrogenado.

Diferentes técnicas de laboratório fornecem importantes resultados sobre o comportamento das estruturas químicas em diferentes ambientes astronômicos. Neste caso, nós analisamos o comportamento do Ciclohexano e o Benzeno, como unidade básica de PAH, ao serem submetidos a fótons nas faixas do ultravioleta (UV) e Raios-X moles. Para isso, foram realizados experimentos no Laboratório Nacional de Luz

Síncrotron (LNLS) e analisados por meio da técnica de espectrometria de massa por tempo de voo (MS-TOF). Os resultados obtidos, permitiram estudar a estabilidade das duas estruturas, mediante o cálculo das seções de choque de fotodissociação e fotoionização (Boechat-Roberty et al. 2009), que por sua vez, permitem fazer um comparativo da meia vida das duas estruturas (Andrade et al. 2010), através das taxas de destruição das mesmas, ao serem submetidas ao fluxo de Raios-X da NGC 7027.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta a seguinte estrutura: no capítulo 1 veremos as principais caraterísticas do processo da formação estelar junto com a composição do meio interestelar e circunstelar. No capítulo 2, veremos os principais efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria. No capítulo 3, estão descritas as técnicas experimentais, incluindo a definição e principais caraterísticas da radiação síncrotron. No capítulo 4, estão descritos os procedimentos de aquisição, tratamento e análise dos dados experimentais. No capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos nas diferentes técnicas utilizadas, com algumas implicações astrofísicas, como a obtenção das seções de choque e o tempo de meia vida das estruturas analisadas. E finalmente no capítulo 6, são apresentadas as conclusões, considerações finais e perspectivas futuras para este trabalho.

Capítulo 1

Ambientes Astrofísicos: Estrelas, Nebulosas Planetárias, Meio Interestelar e Circunstelar

1.1. Formação estelar

No meio interestelar, as grandes nuvens moleculares, constituídas de gases (H) e grãos de poeira (silicatos, grafites, etc.), fragmentam-se em nuvens de diversos tamanhos que ao entrarem no processo de colapso gravitacional, propiciam a formação das estrelas.

O teorema de Virial, expressa a forma de equilibro de um sistema estável gravitacionalmente ligado, o qual pode ser perturbado quando a nuvem desloca sua energia interna, aumentando a energia cinética do sistema (K), fazendo com que a nuvem se expanda, ou mostrando um nível muito baixo de K, atingindo o colapso (2K < /U/) onde U é a energia potencial (Carroll and Ostlie 2007)

$$2K + U = 0 \qquad (1.1)$$

Assumindo a nuvem com geometria esférica e densidade constante, podemos escrever as expressões da energia cinética e da energia potencial como (Carroll and Ostlie 2007):

$$U \approx -\frac{3}{5} \frac{GM_C^2}{R_C} \qquad (1.2)$$
$$K = \frac{3}{2} \frac{M_C}{\mu m_H} KT \qquad (1.3)$$

onde G é a constante gravitacional Mc é a massa da nuvem, Rc o raio e μ é a massa molecular média. Inserindo as expressões de U e K na equação 1, podemos escrever o teorema do Virial como (Carroll and Ostlie 2007):

$$2\left(\frac{3}{2}\frac{M_{C}}{\mu m_{H}} \text{ KT}\right) + \left(-\frac{3}{5}\frac{GM_{C}^{2}}{R_{C}}\right) = 0 \qquad (1.4)$$

A condição para começar o colapso será quando:

$$\left(\frac{3M_{C}}{\mu m_{H}} \text{ KT}\right) < \left(\frac{3}{5} \frac{GM_{C}^{2}}{R_{C}}\right)$$
 (1.5)

A contração gravitacional de uma nuvem gera um aumento considerável da pressão e da temperatura no centro; dando passo à formação de protoestrelas, as quais, logo que é atingido o equilibro convectivo, é propicia a ocorrência da fusão de núcleos atômicos, isto é, as reações termonucleares.

O átomo de Hidrogênio, H, é o elemento químico mais abundante no universo, mais os seguintes 25 elementos químicos, alguns deles com fortes implicações na astroquímica e astrobiologia, como o Carbono, Oxigênio, Nitrogênio, são formados ao longo da evolução das estrelas, por diferentes processos.

O diagrama de Hertzsprung-Russell (HR), mostra a relação existente entre a luminosidade (magnitude absoluta) e a temperatura superficial (ou classe espectral) de uma estrela, sendo elas diretamente proporcionais à massa (Longair 1994; Carroll and Ostlie 2007, de Souza and Oliveira, 2014), dividido em regiões, de acordo com as caraterísticas da etapa evolutiva (tendo em conta que a metalicidade da estrela também pode influenciar o processo evolutivo da estrela).

A sequência principal (SP), a região onde se encontram as estrelas que têm a fusão de H nuclear como mecanismo de geração de energia por meio de processos como a cadeia próton- próton (p-p) e o ciclo carbono, nitrogênio e oxigênio (CNO) mas, o diagrama HR também mostra as regiões onde ficam estrelas mais evoluídas, após a SP, como a região das gigantes, o ramo assintótico das gigantes (AGB) e anãs brancas (figura 1).

A cadeia p-p é o mecanismo mais efetivo na produção de energia de estrelas de baixa massa, devido as temperaturas atingidas por seu núcleo (T~10⁷ K). A cadeia p-p descreve o mecanismo de produção de Hélio, Berilo, Lítio e Boro a partir do Hidrogénio, sendo $4_1^1 H \rightarrow \frac{4}{2}$ He, a reação que explica o produto principal do processo (os outros elementos não tem uma formação muito eficiente).



Figura 1. Diagrama HR (fonte: http://astro.if.ufrgs.br/estrelas/node14.htm).

Nestas estrelas o transporte da energia que sai da fusão inicia no núcleo por meio do transporte radiativo, mas, instabilidades acima da zona radiativa transformam o mecanismo de transporte de energia da estrela em um mecanismo convectivo, alcançando a superfície onde a densidade cai rapidamente.

Para a formação de elementos mais pesados, o ciclo CNO, precisa de uma temperatura nuclear maior ($T \ge 2x10^7$ K), razão pelo qual, este mecanismo é mais efetivo em estrelas de maior massa (M >8 M₀). O ciclo CNO, apresenta maior complexidade em relação a cadeia p-p, devido a que o processo de nucleossíntese requer seis etapas para poder atingir o produto principal 4_1^1 H $\rightarrow 2_2^4$ He e além disso, precisa da presença de elementos como 12 C, 14 N, 16 O, como agentes catalisadores.

No ciclo CNO, da mesma forma que na cadeia p-p, cada linha da rota de sínteses é ligada à taxa de geração de energia ε e à temperatura **T**, sendo ε proporcional a **T**¹⁶⁻¹⁷, para o ciclo CNO, enquanto que na cadeia p-p ε é proporcional a **T**⁴⁻⁵.

No ciclo CNO, a relação entre a energia gerada e a temperatura, abre passo à formação de gradientes de temperatura no centro da estrela, produzindo um incremento na velocidade de produção do ciclo, o que promove a formação de uma zona de instabilidade convectiva na região interna da estrela, até as regiões onde não é possível gerar energia de forma eficiente. Passado este limite, até a superfície da mesma, o mecanismo de transporte fica sendo radiativo. Desta forma, cada estrela pode ser considerada como uma fábrica de elementos químicos produzidos pelas reações termonucleares.

Como resultado dos processos anteriormente mencionados, o H contido no núcleo estelar é consumido, devido a isso a estrela começa a apresentar instabilidades pela perda do balanço entre a pressão de radiação e a gravidade, neste ponto, a estrela experimenta uma contração, para atingir a temperatura necessária para iniciar a queima do H da camada posterior (camada próxima ao núcleo de He).

Desta maneira, a estrela logra manter aproximadamente constante a luminosidade, com um incremento no tamanho e uma diminuição na temperatura efetiva, promovendo assim a saída da sequência principal (ponto de desligamento) para ramo das gigantes.

Passado este ponto, a estrela experimenta vários processos de instabilidade, o núcleo da estrela se torna altamente denso e apresenta degenerescência dos elétrons, o centro da estrela atinge uma temperatura ao redor dos 10^8 K e como consequência da queima do He nuclear, se dá início ao processo triplo alfa, onde, como o nome indica, implica a fusão de três núcleos He, com produção de C e O, sendo a produção de C, mais efetiva.

Neste período, até que é esgotado o He disponível no núcleo da estrela, a nucleossíntese de elementos mais pesados continua por meio das reações Alfa; e é consequente a queima do H ou He da camada próxima ao núcleo de forma alternada. Nesta etapa, a estrela se encontra localizada na região denominada AGB, onde a estrela diminui a temperatura efetiva mas incrementa sua luminosidade, sendo o processo muito parecido ao processo anteriormente descrito.

Durante a fase de AGB, os ventos da estrela se incrementam, dando um aumento na perda de massa e ao mesmo tempo, produzindo um meio adequado pela formação de material refratário (grãos), que vai ser a semente para a formação de novas estruturas moleculares, favorecendo as condições adequadas para reações químicas na superfície dos grãos.

Quando o combustível H se esgota no final de sua vida, uma estrela semelhante ao Sol expele as camadas externas formando as chamadas nebulosas pré-planetárias (NPP), que evoluirão para as nebulosas planetárias (NP).

As instabilidades durante os pulsos de queima de H e He em estrelas de massa menor a $8M_{\odot}$, durante o período anteriormente descrito, tem como resultado a ejeção das camadas externas da estrela, expondo o caroço de carbono ou oxigênio, dando origem à formação de uma NPP, que irá evoluir para uma NP (Figura 2). Um exemplo destas, a NGC 7027, objeto de estudo deste trabalho.



Figura 2. Diagrama HR teórico até anã branca indicando as faixas de temperatura onde se encontram as anãs brancas variáveis (DOV, DBV, DAV). (fonte: http://astro.if.ufrgs.br/estrelas/node14.htm)

Os ambientes circunstelares, tanto os discos protoplanetários quanto as nebulosas planetárias, são considerados verdadeiros laboratórios químicos, onde são formadas várias espécies moleculares pelas reações químicas, tanto na fase gasosa quanto na fase sólida (na superfície de grãos de poeira).

Os processos de absorção, ionização, dissociação e dessorção são induzidos pela interação da radiação UV e Raios-X da estrela central com a matéria circundante. A abundância de uma dada molécula ou de um dado íon em ambientes astronômicos depende da taxa de formação, da taxa de destruição e taxa de dessorção das moléculas nas superfícies dos grãos de poeira.

Por outro lado, estrelas massivas podem continuar a fusão dos elementos mais pesados, até atingir a formação de um núcleo de Fe. Este elemento, marca o fim da nucleossíntese em estrelas massivas, culminando com explosões altamente energéticas denominadas Supernovas (SN).

1.2. Nebulosa planetária NGC 7027

As NP, apresentam um cenário ideal para o estudo da interação da radiação com a matéria. O objeto central, único ou binário, emite radiação eletromagnética e partículas carregadas (elétrons, prótons e etc.), que interagem de forma direta com o material (gás e poeira), presente no meio circundante.

Uma grande variedade de compostos químicos pode coexistir nestes ambientes, tanto no estado condensado quanto no estado gasoso, dependendo da distância ao objeto central e, portanto, da temperatura da região. Muitos processos químicos ocorrem, onde participam tanto átomos como moléculas (neutras ou ionizadas).

A abundância química destes ambientes é quantificada através da análise dos dados observacionais das linhas e bandas que possam ser identificadas e/ou caracterizadas por meio dos diferentes instrumentos de observação. Os espectros obtidos, mostram a riqueza química do objeto. Por exemplo, na NP NGC 7027, o número de linhas detectadas nos anos 50 foi de 250 , já no final dos anos 90, o número foi incrementado a mais de 1000 (Kwok, 2000).

A NGC 7027, é uma nebulosa planetária jovem, densa, altamente ionizada e quimicamente rica, localizada na constelação do Cygnus (figura 3), a 880 pc de distância da terra (Masson 1986). As propriedades físicas da estrela central (tabela 1) promovem um meio quimicamente rico em diferentes espécies, as quais implicam, com os diferentes mecanismos de reação na superfície dos grãos ou na fase gasosa, A formação de íons e moléculas mais complexas, entre elas os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e outras moléculas orgânicas ocorrerá.



Figura 3. Localização da nebulosa planetária NGC 7027 (software Stellarium)

Esta nebulosa, apresenta uma estrutura diferenciada (Latter et al., 2000), com um envoltório elíptico ionizado, acima de um envoltório molecular extenso, com uma aparente região quadrupolar no limite entre a região molecular fria e a região ionizada (figura 4). Suas características esquemáticas se encontram descritas na tabela 2.

A morfologia da NGC 7027 apresenta três possíveis *outflows* na região HII interagindo com as regiões mais externas (Cox et al., 1997) estas variações no fluxo radiativo proporcionam uma mistura não equivalente das espécies químicas dentro das camadas

externas, fornecendo assim ambientes com características diferentes dentro da mesma nebulosa.

Algumas das espécies químicas identificadas da camada de fotodissociação ou neutra se encontram explícitas na figura 4. As diferenças na morfologia da NGC 7027 propiciam a formação de sub regiões com valores altos de extinção por poeira, mecanismo adequado para explicar a ausência de choques neste objeto, (Nakashima, et al., 2010).

A região molecular, apresenta espectros com fortes emissões no infravermelho (IV), tanto de moléculas como dos PAHs quanto átomos muito ionizados, (figura 5), indicando que os átomos como NeVI, são produtos da ionização por fótons de Raios-X.

	Características da Estrela central		
Raio (cm)	5x10 ⁹	Latter et al., 2000	
Massa (M_{Θ})	0,65	Latter et al., 2000	
Temperatura (K)	198000	Latter et al., 2000	
Massa inicial (M ₀)	4	Latter et al., 2000	
Tempo evolutivo (anos)	~ 700	Latter et al., 2000	
[C/O]	1,46	Bernard-Salas, et al., 2001	
$[C + N + O]/_{H}$	1,24	Bernard-Salas, et al., 2001	
Luminosidade Lx ^{3 keV} _{0.2 keV} (erg s ⁻¹)	1,3x10 ³²	Kastner, et al., 2001	

Tabela 1. Características da estrela central da NGC 7027

Região	Raio (cm)	Massa (M _O)	Temperatura (K)	Referências
HII	$a_x = 3,4 \times 10^{16}$ $a_y = 6,99 \times 10^{16}$ $a_z = 3,4 \times 10^{16}$	0,018	$\geq 1 \times 10^5$	Latter et al., 2000
Fotodissociação ou de camada neutra	5,239x10 ¹⁶	5,33	~ 800	Agúndez et al., 2010, Hasegawa et al., 2000
Vento estelar	4,3x10 ¹⁷		53 - 10	Hasegawa et al., 2000

Tabela 2. Caraterísticas físicas das regiões da NGC 7027

O fluxo de radiação da NGC 7027 nos diferentes comprimentos de onda, principalmente no UV e Raios-X, excitam e ionizam as diferentes espécies químicas presentes no meio, dando origem a formação de moléculas importantes, a partir de reações no meio interestelar.

Tendo em vista que a densidade (medida como densidade colunar ou numérica) é um parâmetro importante que reflete a influência da temperatura e os tipos de reações e a cinética que vão dominar o meio, podem-se estabelecer as regiões dominadas por mecanismos em fase condensada ou gasosa, sendo em ambos casos modificadas pela ação de diferentes processos levados a cabo sobre a superfície dos grãos no meio interestelar e circunstelar.



Figura 4. Diagrama esquemático das regiões geométricas da NGC 7027 composta pela superposição de imagens no visível e no infravermelho obtidas pelo HST (Hubble Space Telescope), com a indicação das principais regiões da nebulosa (região HII, região de fotodissociação ou camada neutra e a região do vento estelar) com algumas das moléculas e íons observados na região de fotodissociação. Os valores e quantidades físicas são aproximadas, adaptado de Hasegawa et al., 2000.



Figura 5. Espectro no infravermelho (ISO SWS) sobre a imagem da NGC 7027 (Hubble Legacy Archive)

1.2.1. Região de fotodissociação

Na figura 4, mostramos um esquema das regiões mais importantes da nebulosa NGC 7027, denominadas: região HII, a mais próxima da estrela central; logo após temos uma camada neutra ou região de fotodissociação e depois temos a região dos ventos estelares.

Na região de fotodissociação, também conhecida como região dominada por fótons (*Photon Dominated Regions* – **PDRs**), o gás é predominantemente neutro e os fótons de UV e Raios-X provenientes da estrela central, penetram, causando a ionização e a dissociação molecular (figura 4).

A região PDR se encontra na interface de duas regiões: a região HII ou a frente de ionização, com alta temperaturas de 10^4 K e baixa densidade colunar de H (N_H), e a nuvem molecular com baixas temperaturas ~20 K e alta N_H. Nas PDRs, ocorrem os processos de

formação e destruição de moléculas, cuja composição das moléculas vai depender da razão C/O do objeto central.

A formação de espécies moleculares aumenta nas regiões mais longe da região HII, onde o fluxo de fótons UV e Raios–X é atenuado. O resultado desta atenuação permite a troca de espécies ionizadas por espécies atômicas neutras, sendo mais efetivo o processo na região molecular, onde espécies como H₂, CO, O₂ e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) são estáveis.

As baixas temperaturas, produto da diminuição do fluxo radiativo incidente, são a resposta ao aumento na profundidade óptica (τ) desde a frente de ionização até a região da nuvem molecular.



Figura 6. Esquema da região de fotodissociação (PDRs) entre a região HII e a nuvem molecular. (Wolfire M.G. 2011)

1.3. Composição química no Meio Interestelar e Circunstelar

A formação de poeira cósmica, geralmente é associada aos estágios mais evoluídos das estrelas, quando é consumido o Hidrogênio do núcleo, ocasionando a perda do equilibro estabelecido pela pressão de radiação e a gravidade. Neste ponto a estrela deve modificar sua estrutura rearranjando-se na nova configuração de equilibro, levando-a para fora da sequência principal.

Com algumas exceções, os elementos da fotosfera das estrelas refletem o padrão das abundâncias presentes da nuvem progenitora, mais durante os estágios subsequentes à sequência principal, podem ocorrem variações nestas abundâncias por duas razões (Henning Th., 2003):

- Envoltórios de estrelas de baixa massa e massa intermediária apresentam mistura dos elementos constituintes devido ao movimento da camada convectiva, a qual leva material presente no núcleo até a fotosfera, e vice-versa.
- Envoltórios de estrelas massivas apresentam fortes ventos que levam a estrela a perder as camadas externas e expor seu material interno.

Essas duas situações são importantes para o enriquecimento do meio interestelar e circunstelar, devido a que os ventos associados às estrelas proporcionam o material necessário para a formação de grãos refratários. Esses grãos serão a semente para a formação de uma grande variedade de espécies químicas, formadas pelas rotas de sínteses em fase sólida e ou condensada na superfície de grãos e na fase gasosa.

No meio interestelar e circunstelar, há regiões que propiciam a formação de estruturas químicas, mas também existem regiões onde os fótons podem atingir a energia E necessária para o rompimento de ligações moleculares ou fotólise.

A tabela 3 lista um exemplo das energias necessária para a fotólise em alguns compostos orgânicos, sendo notável que as ligações simples ou de tipo sigma (σ), são mais sensíveis

à clivagem que as ligações duplas e triplas, apresentando fragmentação da estrutura em energias da faixa do UV (Shaw, 2004).

Por outro lado, se o fóton que interage com a molécula tem baixa energia, este será absorvido, excitando a molécula temporariamente para logo ser reemitido no mesmo comprimento de onda ou em comprimentos de onda menores. No caso dos PAHs por exemplo, estes compostos absorvem no UV, rearranjam energeticamente e emitem no infravermelho (IV). Uma revisão da interação da radiação eletromagnética com a matéria será apresentada no capítulo 2.

Tabela 3. Energias de ligação e comprimentos de onda que fornecem a fotólise (Shaw,2004)

Ligação	Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)	Energia de ligação (eV)
$C \equiv 0$	1075	11,142
$N \equiv N$	943	9,774
$C \equiv N$	754	7,815
$C \equiv C$	838	8,685
C = C	612	6,343
С — С	348	3,607
С — Н	415	4,301
Н — Н	436	4,519

1.3.1. Reações químicas na fase gasosa

As reações que ocorrem na fase gasosa dependem da densidade e temperatura do meio, sendo classificadas como reações de tipo exotérmica ou endotérmica. Por exemplo, no meio interestelar frio, onde as temperaturas são da ordem de 10 K, as diferentes reações químicas devem ser de tipo exotérmica, que liberam energia após a formação de produtos. Este tipo de reação envolve reagentes de tipo iônicos e neutros, combinados em reações denominadas de tipo íon-neutro, íon-íon e neutro-neutro.

É necessário levar em conta também, que fatores, como a radiação presente no meio, estimula a formação de íons. Fótons com energias nas faixas do UV e Raios-X, além das partículas carregadas, Raios Cósmicos, rompem as ligações químicas, dando lugar a produtos de fotólise e novas espécies reagentes.

Uma das reações importantes na fase gasosa tem como rota principal a Hidrogenação de compostos com ligações duplas ou triplas que dependerá da quantidade de hidrogênio disponível no meio. Esta é uma reação de tipo endotérmica (que retira energia do meio). É necessário um ambiente aquecido para a viabilidade deste mecanismo. Por exemplo, a hidrogenação do hidrocarboneto C_2H_4 (eteno) com molécula H_2 para formar o C_2H_6 (etano), figura 7.



Figura 7. Esquema da reação de Hidrogenação do eteno C₂H₄

O ambiente, onde vai ocorrer a reação, deve fornecer a energia suficiente para quebrar a ligação dupla e formar duas novas ligações simples.

Outro exemplo é a hidrogenação do Benzeno (C_6H_6) levando ao Ciclohexano (C_6H_{12}), esquematizado na figura 8. (Fonte: http://brasilescola.uol.com.br/quimica/reacao-organica-hidrogenacao.htm).



*Figura 8. Esquema da reação de Hidrogenação do Benzeno (C*₆*H*₆*)*

Após a hidrogenação, podem ocorrer processos de recombinação dissociativos, pelos quais a molécula eliminará fragmentos neutros para manter a maior estabilidade na estrutura principal, deste modo, retornam ao meio novas espécies neutras que posteriormente serão ionizadas pelo fluxo radiativo do meio ou por colisões com outras espécies (Herbst & van Dishoeck, 2009).

Os mecanismos de íon –neutro ou íon –molécula são os caminhos de formação de PAHs no meio circunstelar (Frenklach & Feigelson, 1989) por meio da reação do Benzeno sem um átomo de H e acetileno (figura 9); sendo também o mecanismo da formação do Benzeno (Woods et al., 2003), a partir de acetileno, $C_2H_3^+$ e C_4H_2 (figura 10).



Figura 9. Caminho de formação do PAHs por meio da reação entre Fenil (Benzeno ionizado) e acetileno (Carelli, 2011; Cherchneff, 1992)



Figura 10. Rota de formação do Benzeno nos ambientes circunstelares (Woods et al., 2003)

Outros processos podem fazer parte das reações de formação mediante a interação de moléculas com a superfície de grãos no meio circunstelar e interestelar, mas em todos os processos, os mecanismos de interação da radiação com a molécula serão fundamentais na formação das espécies excitadas, tema que será abordado no capítulo 2.

1.3.2. Moléculas carbonadas no meio interestelar

No meio interestelar, a formação e estabilidade de estruturas moleculares se encontra ligada aos diferentes níveis de fluxo radiativo que interagem com o meio, sendo concentradas nas regiões de fotodissociação e regiões mais frias como as nuvens moleculares. A grande variedade de espécies identificadas neste ambiente, vai desde moléculas diatômicas até estruturas mais complexas como minerais ou moléculas orgânicas com até 13 átomos, algumas delas contendo átomos como N, O, S, entre outros.

As moléculas são identificadas através das transições eletrônicas (observadas no visível e UV), transições vibracionais (infravermelho) e transições rotacionais (microondas e radio) características de cada uma delas. Muitas das bandas observadas no meio interestelar ainda não foram identificadas.

A grande variedade de espécies orgânicas, que podem ser formadas nos diferentes objetos astrofísicos, obedece às qualidades estruturais que apresenta o átomo de C. Dele podemse formar diferentes tipos de estruturas moleculares, com diferenças na disposição espacial das ligações feitas com os elétrons na camada de valência.

Por enquanto é possível a existência de três estados estáveis de configuração ou hibridação, chamadas de sp¹, sp² e sp³ e dois tipos de grupos chamados de Aromáticos e Alifáticos. Mas as moléculas de tipo alifático são sub divididas de acordoa na quantidade de ligações entre os átomos de carbono em: Alcanos (só ligações simples), Olefinas ou Alcenos (apresentam pelo menos uma ligação dupla), e Alcinos (apresentam pelo menos uma ligação tripla).

Nas moléculas com C de hibridação sp³, todos os elétrons são ligados através de orbitais Sigma (σ) covalentes com os átomos vizinhos, formando redes de tipo diamante ou

tetraédrica. Na hibridação sp², três dos elétrons formam uma ligação σ , descrevendo uma estrutura triangular, enquanto o quarto elétron, fica numa ligação de tipo Pi (π), os quais formam ligações perpendiculares ao plano com os elétrons dos átomos adjacentes, resultando uma estrutura de tipo grafite ou cadeias com enlaces duplos quase lineares.

Na hibridação sp¹, só um par de elétrons forma uma ligação de tipo σ , formando estruturas com ligações triplas, próprias das moléculas tipo Alcino.

Algumas das bandas de absorção que apresentam as moléculas orgânicas, especificamente no infravermelho (IV), são identificadas no meio interestelar em uma variedade de objetos astronômicos dentro e fora da Via Láctea. Estes sinais correspondentes aos movimentos vibracionais de flexão e estiramento, principalmente de moléculas de tipo aromático, são observadas em 3,3, 6,2, 7,7, 8,6, 11,3 µm, mas frequentemente se encontram acompanhadas da banda em 3,4 µm, própria de moléculas com C-H alifático (figura 12). Devido a isto, é provável a identificação de grupos alifáticos unidos a PAHs ou PAHs hidrogenados neste tipo de ambientes (Tielens, 2008).

Na tabela 4, se mostram as principais características das bandas dos Hidrocarbonetos no meio interestelar difuso, onde os sinais procedentes das ligações Alifáticas (ligações Sigma - sp³) e Aromáticas (ligações Sigma-Pi- sp²), são produto das vibrações dentro e fora do plano dos C-H nas duas espécies (Chiar et al. 2013). Os espectros IV do Ciclohexano e do Benzeno são apresentadas na figura 13.

Dependendo da abundância de C e H no meio, a taxa de formação das diferentes estruturas carbonáceas varia, sendo favorecidas as que apresentam possibilidade de rearranjo das cargas com o fim de estabilizar a estrutura principal frente a uma fonte de fluxo radiativo.



Figura 11. Espectro no IV da região de fotodissociação da nebulosa planetária NGC 7027 e da Barra de Órion, mostrando as intensidades nas bandas vibracionais dentro e fora do plano de C-C e C-H, com algumas linhas atômicas. (Tielens, 2008).

Tipo de estrutura	Comprimento de onda central (µm)
CH (sp ²)	3,30
CH ₃ (sp ³ assimétrica)	3,38
CH ₂ (sp ³ assimétrica)	3,42
CH ₃ (sp ³ simétrica)	3,47
CH ₂ (sp ³ simétrica)	3,52
CC (sp ²)	6,2 - 6,3

Tabela 4. Transições vibracionais das moléculas de Hidrocarbonetos, identificadas nomeio interestelar difuso (Chiar et al., 2013)



Figura 12. Espectro IV do Ciclohexano e Benzeno, mostrando o deslocamento das bandas C-H aromáticas e alifáticas (NIST Chemistry WebBook database).
Os PAHs (figura 14), sendo moléculas orgânicas compostas principalmente de anéis Benzênicos (Woods P.M. et al., 2003), apresentam uma configuração estrutural com hibridação sp², mas algumas podem apresentar possíveis ligações com grupos ou cadeias alifáticas de hibridação sp³ (Li & Draine, 2012), formando as estruturas moleculares chamadas de Hn-PAHs.



Figura 13. Exemplos de algumas estruturas de PAHs hidrogenados ou Hn-PAHs

Capítulo 2

Interação da radiação eletromagnética com a matéria

As ondas eletromagnéticas (tabela 5) produzem diferentes efeitos quando interagem com a matéria (figura 15). Estes efeitos podem causar desde pequenas variações, como diferenças nos modos rotacionais, quando a matéria se encontra submetida a radiação de baixas frequências, até ionização e destruição da estrutura atômica e ou molecular, quando se interage com radiação em altas frequências.

Tendo em conta que todos os processos físicos desta natureza se encontram quantizados, as diferentes manifestações da matéria aos efeitos radiativos, são produto da disponibilidade de níveis atômicos e ou moleculares com iguais valores energéticos, de outra maneira, a matéria não produz nenhum sinal espectroscópicamente quantificável.



Figura 14. Interação da radiação com a matéria

Na astronomia, os efeitos da interação da radiação com a matéria são de muita importância para identificação e caracterização dos diferentes objetos e ambientes presentes no universo. Por exemplo, a detecção de espécies, produtos da absorção e posterior emissão de um fóton, partícula ou fragmento carregado ou neutro (tabela 6), pode inferir informação sobre a natureza da fonte que deu origem a sua formação, assim como o tipo de composto.

Quando uma molécula ou átomo interage com um fóton de energia hv, este pode atingir diretamente a camada mais externa (camada de valência), ou com camadas mais internas do orbital atômico ou molecular. Tudo dependente da energia do fóton incidente.

Tabela 5. Regiões do Espectro eletromagnético

Região	Comprimento de onda (m)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Radiação Gama	< 10 -11	$> 3 \times 10^{19}$	> 10 ⁵
Raios-X	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹¹	$3x10^{17} - 3x10^{19}$	$10^3 - 10^5$
UV	$4 \times 10^{-7} - 10^{-9}$	$7,5x10^{14} - 3x10^{17}$	$3 - 10^3$
Visível	$7x10^{-7} - 4x10^{-7}$	$4,3x10^{14} - 7,5x10^{14}$	2-3
Infravermelho	$1 \times 10^{-4} - 7 \times 10^{-7}$	$3x10^{12} - 4,3x10^{14}$	1 x10 ² – 2
Radiação de micro-ondas	1x10 ⁻² - 1x10 ⁻⁴	$3x10^9 - 3x10^{12}$	$10^{-5} - 1 \text{ x} 10^{-2}$
Rádio	> 1x10 ⁻²	< 3x10 ⁹	< 10 ⁻⁵

(fonte: http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/espec/intro.htm)

Quando a interação é só com a camada de valência, a molécula ou átomo passa a estar num estado excitado, o que implica a subsequente emissão de um elétron com a formação de um fragmento ionizado. Por outro lado, se a interação se dá nas camadas internas, esta pode propiciar a formação de subprodutos de ionização, como ionizações duplas ou triplas, conhecidas como produto da ionização Auger, processo secundário que implica na emissão de um segundo elétron devido ao decaimento de um elétron de uma camada superior para preencher a vacância gerada pelo fóton incidente na camada interna (figura 16).

Dependendo da forma na que ocorre o rearranjo dos elétrons nas camadas internas no átomo, se podem apresentar diferentes processos Auger, sendo estes nomeados de Auger Normal, Auger Ressonante e Auger Cascata (Andrade 2008).

No processo de ionização por decaimento Auger Normal, um elétron do caroço é ionizado deixando um buraco. Para preencher essa vacante, um elétron de uma camada mais externa sofre decaimento, enquanto um segundo elétron é ejetado simultaneamente (elétron Auger normal), formando dois buracos (Andrade 2008).

No decaimento Auger ressonante, um elétron do caroço é excitado para um orbital desocupado, deixando um buraco na camada interna, neste caso podem-se produzir dois tipos de decaimento, uma vez que o elétron do caroço não sofreu ionização. No primeiro caso, chamado decaimento Auger Participante, o próprio elétron excitado participa no decaimento ocupando a vacância ou sendo ejetado do sistema, sendo formado um buraco e a emissão de um elétron. No segundo caso, nomeado decaimento Auger espectador, o buraco no caroço deixado pela excitação é preenchido por um elétron de uma camada mais externa e um segundo elétron é liberado (ejeção do elétron Auger). Após a emissão do elétron Auger, o elétron espectador continua no orbital para o qual sofreu a excitação, tendo a formação dois buracos com a emissão de um elétron só (Andrade 2008).



Figura 15. Representação esquemática dos processos de ionização na camada interna a) Estado inicial, b) Estado de transição, Ionização na camada interna (K), c) Emissão de um elétron Auger

Quando a vacância na camada interna é preenchida por um elétron de um orbital próximo ocorre o chamado decaimento Auger satélite, onde o excesso de energia, além de promover uma ionização de um elétron de valência pode também excitar outros elétrons no sistema. Então, os fragmentos ionizados, produto do relaxamento da estrutura atômica ou molecular, onde a força de repulsão Coulombiana é um dos principais agentes de dissociação, proporcionam o material de estudo para a caracterização da estabilidade da molécula.

Devido à complexidade da estrutura molecular origina, as características e parâmetros dos fragmentos formados, desde a sua própria produção, abundância relativa e absoluta, energia de ligação, energia dos íons e dos elétrons emitidos resultantes da ionização e posterior fragmentação, podem ser posteriormente analisados por meio de diferentes técnicas, onde uma delas pode ser a espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS), técnica aplicada neste trabalho.

Tabela 6. Processos de excitação e relaxamento da matéria de acordo a seu estado defase.

Processo	Fase	Representação Esquemática
Absorção	Gasosa/condensada	$AB + h\nu \rightarrow AB^*$
Auto ionização	Gasosa/condensada	$AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$
Ionização	Gasosa/condensada	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$
Ionização	Gasosa/condensada	
Auger		$AB^+ + h\nu \rightarrow AB^{++} + 2e^-$
Dissociação	Gasosa/condensada	$AB^+ \rightarrow A^+ + B$ $AB^{++} \rightarrow A^{++} + B / AB^{++} \rightarrow A^+ + B^+$
Dessorção	Condensada	$AB_{(Solido)} + (h\nu / e^- / p^+) \rightarrow AB_{(gas)}$

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1. Radiação Síncrotron

Como discutido nos capítulos anteriores, os fótons nas frequências do UV e Raios-X, são os responsáveis pela formação de espécies químicas ionizadas nas regiões circunstelares e interestelares. O estudo da fotoionização e da fotodissociação apresentado neste trabalho, simulando o efeito da radiação dos ambientes anteriormente nomeados foi realizado utilizando fótons de UV e Raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (figura 17), simulando fontes ionizantes em ambientes astrofísicos. Os fótons, nas faixas de energia do ultravioleta e dos Raios-X moles (10 - 310 eV), foram transmitidos na linha de luz TGM, denominada pelo acrônimo "*Toroidal Grating Monochromator*", por um monocromador de grade toroidal, onde a energia dos fótons selecionada, permite o estudo tanto da ionização dos orbitais moleculares de valência quanto da camada interna do carbono.



Figura 16. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

A radiação síncrotron empregada para o estudo da fotoionização e da fotodissociação do C_6H_{12} e C_6H_6 , é gerada quando elétrons com velocidades relativísticas *u* espiralando em torno de um campo magnético *B*, perdem energia emitindo fótons, sempre na tangente á orbita. A energia dos elétrons é dada pelas seguintes equações:

$$E = m_0 c^2 \gamma$$
 (3.1)
$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$$
 (3.2)

onde m_0 é a massa de repouso do elétron e u a velocidade que tende à velocidade da luz c. A emissão de fótons é distribuída em um cone tangente à orbita da partícula carregada, na forma de pulsos (figura 18).

A radiação síncrotron é do tipo não térmico, possui grande intensidade, altamente colimada e polarizada. A frequência de emissão depende da energia dos elétrons e da intensidade do campo magnético, portanto cobre uma grande faixa espectral desde os Raios-X duros até o infravermelho. Devido as suas características de geração apresenta um fluxo de fótons que pode ser até centenas de milhares de vezes maior do que o fluxo gerado por aparelhos de Raios-X convencionais.

No LNLS, os fótons são disponibilizados em linhas de luz que ficam ao redor do anel de armazenamento de elétrons (figura 19). Cada uma das linhas é equipada com monocromadores, redes de difração e cristais, garantindo maior controle, melhor seleção e performance da faixa de energia de radiação necessária para cada experimento.

A linha TGM selecionada para este trabalho, opera num regime de ultra-alto vácuo $(10^{-9} - 10^{-10} \text{ torr})$, na região do ultravioleta de vácuo (VUV) e nos Raios-X moles, e com um fluxo que permite o estudo da interação de fótons com as camadas de valência e internas do átomo de carbono, que formam a totalidade da estrutura principal da molécula Ciclohexano.



Figura 17. Diagrama esquemático da radiação síncrotron. a) Esquema do processo de emissão da radiação síncrotron por um elétron relativístico na presença de um campo magnético (Pilling, 2006), b) Esquema do cone de radiação



Figura 18. Esquema da localização das linhas do LNLS

A monocromatização da linha de luz TGM é obtida por 3 grades de difração, que fornecem 3 faixas de energia de seleção e as suas características principais estão contidas na tabela 7.

Faixa de energia (eV)	Resolução espectral (Å)	
300 - 100	> 0,1	
100 – 35	> 0,3	
35 – 12	> 1,1	

Tabela 7. Características principais da linha TGM

O fluxo de fótons sobre o alvo é de aproximadamente de 10^{12} fótons cm⁻² s⁻¹, um diâmetro de feixe de cerca de 1 mm² e uma dispersão menor do que 30,2 Å/grau. Os resultados obtidos na linha de luz TGM e coletados pela técnica de Espectrometria de Massa por Tempo de Voo (*Time of Flight Mass Spectrometry* - MS-TOF), foram reduzidos e analisados para sua posterior interpretação por meio do software *Origin Pro* do *OriginLab* e pelo software *Igor-pro* de *WaveMetrics*. Os espectros adquiridos e o tratamento de dados aplicado estão descrito no capítulo 4.

3.2. Espectrometria de massa por tempo de voo

O experimento é baseado na interação de fótons com moléculas na fase gasosa, que ocorre em uma câmara de ultra - alto vácuo (figura 20), mantida sob um vácuo base residual de $1x10^{-8}$ torr. O alvo, Ciclohexano, na fase gasosa, é injetado por meio de um capilar de 0.8mm de diâmetro a poucos milímetros da região de interação, perpendicularmente ao feixe incidente de fótons e ao espectrômetro de massa. O Ciclohexano, em forma líquida, foi adquirido da firma Sigma-Aldrich com pureza de 99,99% e condicionado em tubo de vidro com peneira molecular (para absorção de água e contaminantes), e previamente degassado antes da injeção por vários ciclos de descongelamento.



Figura 19. Câmara de vácuo da linha TGM do LNLS

A introdução no sistema experimental de Ciclohexano na fase gasosa foi por simples vaporização, controlada por uma válvula de vazamento ultra-fino sem necessidade de aquecimento, evitando a degradação do composto. A pressão da câmara com a injeção do gás foi mantida constante durante as medidas em aproximadamente $2x10^{-8}$ torr, garantindo interações fóton-molécula no regímen de colisões únicas. A colisão fóton-molécula ocorre entre os eléctrodos de extração, onde aplicam-se tensões opostas, que gera um campo elétrico uniforme.

Os íons de recuo e fragmentos positivamente carregados são extraídos da região de interação e focalizados por uma lente eletrostática para uma maior coleta dos mesmos. As moléculas ionizadas e os fragmentos iônicos formados da fragmentação são inicialmente direcionados e acelerados pelo campo elétrico de extração, focalizados, entram e atravessam uma região livre de campo, o chamado tubo de tempo de voo o qual possui 297 mm de comprimento.

Quanto maior a razão massa/carga (m/q) do íon, maior é o tempo de voo (TOF) pelo tubo e o tempo total para o íon atingir o detector multiplicador de elétrons, do tipo placas de

micro-canais, "*Microchannel Plates*" (MCP). Assim pela relação entre TOF e a razão m/q os íons são discriminados e identificados nos espectros de massa (figura 21).

Tanto os íons carregados positivamente (cátions) quanto os elétrons emitidos, ou os fotoelétrons (que são extraídos da zona de interação, mas direcionados em direções opostas aos cátions), são focalizados por uma lente eletrostática e são coletados por um detector multiplicador de elétrons, de mesmo tipo MCP ao utilizado para a coleta dos cátions.

Estes detectores MCP multiplicam o sinal original da partícula, íon ou elétron incidente. Sob impacto das partículas, elétrons são gerados pela colisão na estrutura de micro-canais pela presença de um forte campo elétrico. Submetido ao campo elétrico, o elétron inicial que entra através do canal, bate na parede do mesmo sob certo ângulo de impacto, o qual propicia a formação de uma cascata de elétrons que se propaga pelo canal, amplificando a sinal inicial em várias ordens de magnitude dependendo da intensidade do campo elétrico e do número de placas. O detector em uso contém 2 placas de micro-canais dispostas em série na configuração *Chevron*.

Quando o detector dos fotoelétrons é atingido pelo primeiro elétron gerado da colisão, este gera um sinal de início na contagem de tempo ("*start-signal*") em um módulo digital conversor de tempo (*time to digital converter* – TDC). Por outro lado, o módulo mantém a contagem de tempo aberta por uma janela de tempo definida para receber um ou mais sinais de parada ("*multi-stop-signal*"). O sinal de chegada de um íon no detector de íon gera um sinal de parada ("*stop-signal*") e estabelece o final da contagem de tempo para o respectivo íon e determina a medida do tempo de voo.



Figura 20. Espectrómetro de massas, a) Fotografia do espectrômetro de massa da linha TGM do LNLS, b) Esquema do experimento utilizado pra obtenção dos espectros de massa neste trabalho (Pilling, 2006)

Se um dos elétrons (um sinal de *start*) e íons (uns até 3 sinais de *stop*) geram sinais dentro da janela de tempo imposta pela eletrônica, estes elétrons e íons são considerados provenientes de um único evento, são considerados coincidentes, ou seja, oriundos da mesma colisão.

Após o impacto de um fóton com a molécula, a ionização de um ou mais orbitais moleculares, a clivagem de uma ligação do íon molecular cíclico não resulta necessariamente sempre na formação de um ou mais fragmentos iônicos e neutros, mas forma o íon molecular geralmente chamado íon pai ou molécula mãe. -"parent molecular ion"- na molécula original ionizada ($C_6H_{12}^+$). (Watson & Sparkman, 2008).

A ionização de um particular orbital molecular pode resultar em uma molécula ionizada em um estado excitado e instável e a molécula se quebra seguindo um canal de fragmentação particular, favorecendo a formação de um ou mais fragmentos estáveis (ou instáveis) iônicos ou neutros.

O processo de ionização, que induz a fragmentação, resulta em diversos canais de fragmentação, seguindo padrões de clivagem da molécula. A molécula apresenta um padrão de fragmentação sob impacto de fótons com uma certa energia, podendo perder um ou mais átomos leves (hidrogênio(s)) e um ou mais átomos pesados (carbono(s)), da estrutura cíclica. O rearranjo das cargas e dos constituintes da molécula (átomos), permite também a formação de espécies menos favoráveis pelo processo de associação.

A conversão do tempo de voo em razão m/q é dada pelas equações de Wiley-McLaren (Guilhaus, 1995), tendo em conta os potenciais necessários para atingir os detectores de íons, expostos na tabela 8.

Supondo desprezível a energia inicial v_0 do fragmento iônico formado na posição onde interage o fóton com a molécula (região de extração), o íon formado é acelerado através de um campo elétrico uniforme *E*, e recebe um acréscimo de energia cinética *KE*. Considerando o movimento do íon como sendo retilíneo e uniformemente variado, resulta o tempo, que o íon leva para percorrer um dado comprimento:

$$t_1 = \frac{v - v_0}{a}$$
 (3.3)

onde $(v - v_0)$ é a velocidade final na região, e *a* é a *a*celeração adquirida na região de extração. Logo, o íon direcionado é acelerado em direção ao tubo de tempo de voo, e entra no tubo com uma dada aceleração:

$$a = \frac{F}{m} = \frac{Eq}{m} = \frac{q(V_1 - V_3)}{mL}$$
 (3.4)

onde *E* é o campo elétrico, $(V_1 - V_3)$ é a diferença de potencial entre a molécula e a entrada do tubo de voo e *L* a respectiva distância.

	Eletrodo	Potencial (V)
V ₁	Grade de extração (íons)	-485
V ₂	Lente de abertura (íons)	-2050
V ₃	Grade o tubo do <i>drift</i>	-4500
V_4	Detector MCP (íons)	2300
V 5	Grade de extração (elétrons)	485
V ₆	Lente de abertura (elétrons)	-1500
V ₇	Grade de elétrons	1100
V ₈	Detector MCP (elétrons)	3000

Tabela 8. Potenciais aplicados no MS-TOF para a detecção de íons e elétrons

Como a velocidade inicial, v_0 é considerada desprezível, todos os íons entram no tubo de voo de comprimento *D* com a mesma energia cinética *KE*, a qual é igual à energia potencial eletrostática adquirida na região de extração $q(V_1 - V_3)$. Então, a velocidade

dos íons pode ser escrita em termos da razão m/q de cada íon, por meio da seguinte equação:

$$q(V_1 - V_3) = \frac{1}{2}m v^2 \qquad (3.5)$$
$$v = \sqrt{2(V_1 - V_3)} \frac{q}{m} \qquad (3.5)$$

Considerando as equações acima resulta o tempo de voo t_1 para um íon de razão m/q, na região de extração:

$$t_1 = \left[\sqrt{m/q}\right] \left[\sqrt{2/(V_1 - V_3)}\right] L$$
 (3.6)

Uma diferença na razão de m/q dos íons formados, resulta em tempos diferentes para uma mesma distância L percorrida, (os íons são gerados na mesma posição na região de extração).

Quando estes íons entram no tubo de voo de comprimento D, cada um deles levará um certo tempo para percorrer o comprimento com um tempo t_2 proporcional à energía cinética adquirida na região de extração, dado pela seguinte expressão:

$$t_{2} = D/_{v} \qquad (3.7)$$
$$t_{2} = D\left[\sqrt{\frac{m}{2q(V_{1} - V_{3})}}\right] \qquad (3.8)$$

Então, o tempo total para os íons atingirem o detector é dado pela soma dos tempos t_1 e t_2 :

$$t_{TOF} = t_1 + t_2 = \left[\sqrt{m/q}\right] \left[\sqrt{2/(V_1 - V_3)}L + \frac{D}{\sqrt{2(V_1 - V_3)}}\right]$$
(3.9)

Sendo os valores V_1 , V_3 , L e D constantes na equação anterior resulta como dependente da raiz de massa/carga:

$$t_{TOF} = A \sqrt{\frac{m}{q}} \qquad (3.10)$$

Sabendo que cada íon produz um sinal de *stop* ao ser coletado pelo detector a diferença entre os sinais *start-stop* é digitalizada por meio da placa TDC, para posteriormente ser apresentado na forma de um espectro de contagem versus tempo de voo (TOF), ou contagem versus m/q.

•

Capítulo 4

Análises e tratamento dos dados experimentais

4.1. Espectros de massas e tratamento de dados

Os sinais digitalizados na placa TDC permitem a detecção simultânea de eventos provenientes de ionizações simples ou múltiplas (duplas ou triplas), mas o software de digitalização permite a discriminação destes sinais por meio da separação dos espectros.

Depois da ionização, o fotoelétron é detectado abrindo uma janela do tempo. O íon, produto das ionizações simples ou fotoíon, é selecionado pelo seu do tempo de voo e depois é detectado, fechando a janela de tempo. Esta técnica é chamada de coincidência fotoelétron com o fotoíon (*Photoelectron Photoion Coincidence* - PEPICO).

Os sinais, produto de ionizações duplas, são registrados nos espectros de tempo de voo do primeiro íon, tempo de voo do segundo íon contra contagens (*Photoelectron-Photoelectron photoion Coincidence -* PE2PICO), e da mesma forma, eventos de coincidência tripla por meio dos espectros de tempo de voo do primeiro íon, do segundo e do terceiro contra a contagem dos mesmos (*Photoelectron-Photoe*

Embora neste tipo de experimentação, a radiação síncrotron possa interagir com a camada interna do C, produzindo efeitos de ionização simples e ionização tipo Auger, é preciso ter em conta que cerca do 90% ou mais das contagens são produto de coincidências ou ionizações simples, ~10% de duplas e ~1% de triplas, o que dificulta em grande medida o uso das técnicas de multicoincidência, devido às contagens baixas destas medidas (Pilling, 2006).

4.1.1. Ionizações simples

Neste tipo de espectro são registrados unicamente os eventos produto da detecção de um fotoelétron expulso da molécula original (molécula mãe), ou de um fragmento iônico

dela, em coincidência com o respectivo fotoíon, levando a cabo uma reação que pode ser descrita como:

$$M + hv \rightarrow M^+ + e^-$$

 $M^+ \rightarrow M_1^+ + fragmentos neutros$

sendo a dissociação molecular a principal rota consequente da fotoionização, quando a energia incidente é alta (UV e Raios-X). Lembrando que a clivagem da ligação inicial de um íon molecular cíclico geralmente não resulta na formação de um fragmento iônico (Watson & Sparkman, 2008), é de se esperar a formação de radicais neutros, mas eles não são detectados pela técnica de tempo de voo.

Dentro da região de extração, o campo elétrico é uniforme, como consequência, os íons positivos e elétrons gerados pela interação da radiação com a amostra, são acelerados em sentidos opostos. A detecção do fotoelétron origina o sinal de partida (*start*) do experimento, o qual chega ao fim (sinal *stop*), quando a placa do detector MCP registra o fotoíon.

As diferenças entre os sinais de *START* e *STOP* de cada evento definem os tempos de voo dos íons, sendo o tempo de chegada dos fotoelétrons no detector várias ordens de grandeza menor do que o tempo de chegada dos íons no detector de íons.

A informação obtida através desta técnica é registrada sob a forma de um espectro bidimensional que mostra as contagens dos eventos em função do tempo de voo de cada íon. Um exemplo dos resultados obtidos pela técnica de coincidências simples do Ciclohexano, a partir do bombardeamento por um feixe de fótons com energias de 80 eV e 287,7 eV, podem ser vistos nas figuras 22 e 23.



Figura 21. Espectros da fragmentação da molécula de Ciclohexano (C₆H₁₂) por fótons UV de 80 eV. Acima: espectro em tempo de voo (ns). Abaixo: espectro convertido em m/q. A mudança entre a posição relativa dos picos entre os dois espectros é devido a não linearidade entre as duas escalas.



Figura 22. Espectros da fragmentação da molécula de Ciclohexano (C₆H₁₂) devido a interação com fótons de raios-X em 287,7 eV. Acima: em unidades de tempo de voo (ns). Abaixo: em unidades de m/q. A mudança entre a posição relativa dos picos entre os dois espectros é devido a não linearidade entre as duas escalas.

Os espectros tomados da molécula de Ciclohexano nas faixas do ultravioleta e Raios-X neste trabalho não apresentam evidencias de íons multiplamente carregados, mais se pode observar uma presença baixa de alguns deles por meio da análise do espectro PE2PICO, mais a maioria dos análises feitas para fins deste trabalho tomam em conta só as ionizações simples registradas por meio do espectro PEPICO.

Os íons multiplamente carregados frequentemente apresentam instabilidades na localização das cargas, como consequência, sofrem processos de rearranjo antes de atingir o detector, razão pela qual a implementação de técnicas de detecção como a PE2PICO e PE3PICO são importantes na hora de interpretar os mecanismos de dissociação de espécies multiplamente ionizadas.

A técnica de detecção de multicoincidência foi introduzida por Frasinski et al. (1986) e Eland et al. (1986), estudando a dupla ionização e dissociação de moléculas na camada de valência e regiões próximas ao limiar de ionização na camada interna. Nestas últimas regiões, a probabilidade de eventos de ionização múltipla aumenta, devido a processos de ionização do tipo Auger, como foi abordado no Capítulo 2.

Os espectros PE2PICO, são formados de maneira similar aos espectros PEPICO, onde os dados experimentais se apresentam relacionados com a coincidência entre um fotoelétron e dois fotoíons; O resultado do processo de Fotoecitação, fotodissociação e ionização dupla da molécula mãe, da seguinte forma:

$$M + hv \rightarrow M^{+} + e^{-}$$

$$M + hv \rightarrow M_{1}^{+} + M_{2}^{0} + e^{-}$$

$$M^{+} \xrightarrow{Auger} M^{++} + e^{-}$$

$$M^{++} \rightarrow M_{1}^{+} + M_{2}^{+} + (fragmentos neutros)$$

Desta forma, muitos dos íons duplamente carregado são dissociados logo da sua formação, produzindo dois fragmentos uma vez ionizados (podendo também produzir fragmentos neutros não detectáveis).

Como no caso da técnica PEPICO, a detecção dos fotoelétrons e fotoíons gera o sinal de *start* e de *stop* na placa TDC, processo repetitivo durante o tempo de aquisição no experimento. Consequentemente, cada evento é simultaneamente registrado pela eletrônica e armazenado como um conjunto de diferentes tempos, o que produz um espectro em três dimensões, onde o eixo das abcissas representa o tempo de voo do íon 1, a ordenada representa o tempo de voo do íon 2 e o eixo z representa o número de coincidências dos íons, um exemplo do espectro PE2PICO tomado durante o experimento do Ciclohexano pode ser observado na figura 24.

4.2. Calibração e redução dos dados experimentais

Foram analisados 17 espectros TOF-MS do Ciclohexano, com a técnica de coincidências simples (PEPICO). Para este fim foi implementado o uso dos softwares Originpro de OriginLab e Igor-pro de WaveMetrics

O total dos espectros foram divididos em dois grupos, um grupo com um total de 10 espectros, com energias dentro da faixa UV e o segundo grupo com os 7 espectros restantes, dentro da faixa dos Raios-X moles (figuras 25 e 26).

Para a devida interpretação dos dados fornecidos experimentalmente a calibração em massa de cada espectro é dada a partir da equação:

$$m' = \left\{\frac{(t-\beta)}{\alpha}\right\}^2 \qquad (4.1)$$

Onde *m*' representa a razão massa carga do fragmento (m/q), *t* o tempo de voo (ns), e os parâmetros α, β são obtidos a partir do tempo de voo percorrido e da massa de pelo menos dois fragmentos iônicos bem conhecidos da molécula mãe (figura 27).



Figura 23. Mapa das coincidências duplas do Ciclohexano tomado a 301 eV (acima), destaque da região de coincidências dos íons H^+ e $C_2H_2^+$ (abaixo).



Figura 24. Espectro de massas do Ciclohexano obtido com fótons na energia de 100 eV, no UV.



Figura 25. Espectro de massas do Ciclohexano obtidos com fótons na energia de 307 eV, na faixa dos Raios-X moles.

Para a obtenção das áreas de cada pico, foram ajustadas gaussianas, fazendo assim a deconvolução dos picos agrupados em famílias de íons (com determinado número de carbonos), dependendo da massa dos fragmentos identificados (figura 28). Os resultados obtidos em pela redução e análise dos espectros de coincidências simples medidos para este trabalho se encontram detalhados no anexo 1.



Figura 26. Exemplo da calibração do espectro do Ciclohexano em 80 eV

Com os valores das áreas, foram determinados os valores dos rendimentos parciais iônicos (*Partial ion yield* – PIY (%)), o qual corresponde à contribuição relativa de cada fragmento iônico no espectro de massa de acordo com a seguinte expressão:

$$PIY = \left[\frac{A_i^+}{\sum A_i^+}\right] * 100 \qquad (4.2)$$



Onde A_i^+ representa a área de cada um dos fragmentos iônicos determinados a partir do ajuste da gaussiana.

Figura 27. Exemplo da identificação das famílias de íons do Ciclohexano em 287,7 eV. Família do $C_4H_n^+$, onde n é o número de H, a perda de H é devido a fragmentação (acima). Dados obtidos pela redução do espectro listando os fragmentos formados nesta energia (abaixo).

Dependendo da energia do fóton incidente, a molécula do Ciclohexano apresenta diferenças no PIY dos fragmentos iônicos formados, sendo a produção deles variável ao longo de toda a faixa de energias, resultado coerente com a energia necessária para que um íon seja formado, e por sua vez é reflexo na estabilidade deste. Nas figuras 29 e 30, se mostra um exemplo do PIY obtido para o Ciclohexano e o Benzeno na energia dos Raios-X moles. A distribuição da razão m/q das famílias de íons formados produto das ionizações simples se apresenta no anexo 2.



Figura 28. PIY do Ciclohexano em 287,7 eV



Figura 29. PIY do Benzeno em 285,4 eV.

Alguns dos íons produzidos pela fragmentação do Ciclohexano e do Benzeno como o $C_2H_3^+$ e o $C_4H_3^+$, são identificados como possíveis reagentes e intermediários na rota de formação de outros PAHs proposta por Woods et al. 2003, Widicus Weaveret al. 2007. Este resultado representa importância para nosso estudo, já que mostra que estes tipos de estruturas, podem fornecer um ciclo de formação e destruição dos PAHs, dentro dos ambientes astronómicos que apresentam fluxos nestas energias.

Na figura 31, se apresenta o comportamento da fragmentação dos íons mais relevantes produzidos no Ciclohexano. Na faixa de energias UV é favorecida a formação de íons maiores (mais de 3 C), sendo a produção destes íons diminuída na faixa dos Raios-X onde aumenta na formação de íons menores (um e dois C), além do H (figura 32). Sendo apreciável a distribuição e seletividade da formação de íons mais leves conforme aumenta a energia do fóton.



Figura 30. Distribuição dos íons formado pela fragmentação do Ciclohexano nas energias correspondentes aos 10,8 – 200 eV do espectro UV, respeito a seu PIY.



Figura 31. Distribuição dos íons formado pela fragmentação do Ciclohexano nas energias correspondentes aos 280-307 eV dos Raios-X moles, respeito a seu PIY.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos pela fragmentação iónica da molécula de Ciclohexano (C_6H_{12}), comparando com os resultados de trabalhos anteriores feitos sobre a fragmentação do Benzeno (C_6H_6), por meio da técnica de espectrometria de massa por tempo de voo, fazendo uso das técnicas de coincidências simples PEPICO e PE2PICO, descritas no capítulo 4.

Com os valores dos PIYs podemos determinar as seções de choque de dissociação e de ionização, e sabendo o fluxo de fótons na nebulosa NGC 7027, determinamos as taxas de dissociação, ionização e a meia vida das duas moléculas.

5.1. Moléculas de Ciclohexano e Benzeno

A molécula de Ciclohexano (C_6H_{12}) é uma molécula orgânica do tipo alcano cíclico, formada pelas ligações covalentes de 6 átomos de carbono com hibridação sp³, e 12 átomos de H periféricos (figura 31).

Devido à natureza dos orbitais híbridos sp³, a molécula de Ciclohexano não forma uma estrutura hexagonal plana, ela apresenta ângulos, estando na natureza em duas configurações ou conformações (cadeira e barco), as quais, são transformadas uma na outra passando por estados de transição com maior energia (figura 32).

Os hidrogênios que conformam a molécula são ligados na periferia do anel em duas posições específicas: equatorial (sobre o plano da molécula) e axial (a 90° em relação ao plano). A posição equatorial é a mais reativa num processo de substituição.



Figura 32. Molécula do Ciclohexano



Figura 33. Estrutura do Ciclohexano em suas duas configurações ou conformações estáveis

A molécula do Benzeno (C_6H_6) é uma molécula orgânica de tipo aromático (figura 33), com hibridação sp², onde os 6 átomos de carbono constituintes ocupam os vértices de um hexágono regular. Na estrutura três dos quatro elétrons de valência do C se encontram ligados por meio de ligações covalentes típicas (C-C-C e C-H), sendo o quarto elétron compartido com os outros 5 C da estrutura por meio da ligação π , formando uma nuvem eletrônica deslocalizada sobre o anel, o que aumenta a estabilidade estrutural.



Figura 34. Representações da molécula do Benzeno

5.2. Análise dos potenciais de ionização e PIY do Ciclohexano e Benzeno

O potencial de ionização corresponde à energia necessária para desligar um elétron de um átomo ou molécula. Em estado gasoso a reação de ionização pode ser escrita como:

$$M_{(gas)} + E_i \to M^+_{(gas)} + e^-$$
 (5.1)

Onde *M* representa a molécula e E_i é a energia necessária para ionizá-la.

O Ciclohexano e o Benzeno, apresentam seus primeiros potenciais de ionização no UV em torno de 9,8 eV e 9,25 eV respectivamente, mas, o comportamento de cada uma destas estruturas frente ao fluxo de radiação UV é diferente.

Nos experimentos usando fótons com energia em torno de 20 eV, o $C_6H_6^+$ mostra um PIY maior respeito ao $C_6H_{12}^+$, mantendo um 50% da abundância do íon molecular, com pouca perda de H e baixa fragmentação, sendo este comportamento devido possivelmente à

capacidade do arranjo das cargas do Benzeno. Por outro lado, o íon molecular do Ciclohexano ($C_6H_{12}^+$), diminui quase num 80% e mostra a tendência à formação de fragmentos com dois e três C como estrutura principal (figura 36).



Figura 35. Espectro de massas do Ciclohexano e Benzeno em 20 eV e 21,21 eV respectivamente, com a identificação dos íons mais importantes como produto da fotólise

A molécula de C_6H_{12} , apresenta diminuição da abundância do íon molecular $C_6H_{12}^+$ em todos os experimentos feitos na faixa do UV, sendo evidente a diminuição em quase um 50% com o aumento da energia de 10.8 eV a 13 eV (figura 37).



Figura 36. Rendimento (PIY) do Ciclohexano ionizado em função da energia do fóton

Nas figuras 38 e 39, mostra o PIY do íon pai em porcentagem das duas estruturas, ao redor de 20 eV, junto com a seção de choque de fotoabsorção de cada um deles. A seção de choque de absorção é um parâmetro que representa a probabilidade de uma molécula absorver um fóton, sendo maior no C_6H_{12} do que no C_6H_6 fornecendo a clivagem das ligações que mantem a estrutura do ciclo. Uma revisão mais detalhada sobre a seção de choque será apresentada na seção 5.3.



Figura 37. PIY do Ciclohexano em 20 eV e a seção de choque de fotoabsorção (Koizumi, et al. 1989) e seus potenciais de ionização IP, (Tian, el al. 2002)



Figura 38. PIY do Benzeno em 21,21 eV (Boechat-Roberty et al., 2009), sobre a seção de choque de fotoabsorção (Sakamoto et al., 2010) e seus potenciais de ionização (Feng et al. 2002)
Conforme já foi dito, as interações de fótons UV com uma molécula produzem ionizações nas camadas de valência, enquanto as energias mais elevadas como nos Raios-X, podem excitar e ionizar as camadas internas dos átomos que a compõem (figura 40).



Figura 39. Esquema da probabilidade de absorção em função da energia dos fótons. Os dois diagramas mostram os processos de fotoionização típicos na camada de valência (abaixo esquerda) e de camada interna (acima direita). (Pilling, 2006).

Nas energias no UV, a probabilidade de absorção (ou a secção de choque de absorção) dos fótons pelos elétrons no orbital de valência é grande, diminuindo consideravelmente nas energias maiores. Nos Raios-X, quando a energia do fóton atinge a energia necessária para excitar os elétrons de camada interna, o elétron passa a ocupar o primeiro orbital molecular desocupado, tendo a ressonância (C1s $\rightarrow \pi^*$), então, a probabilidade destes eventos aumenta como se pode ver representado na figura 40.

Os resultados obtidos do Ciclohexano no LNLS com fótons, nas energias do UV, foram comparados com os resultados do UV do *National Institute of Standards and Technology*

(NIST), com o fim de estimar a relação do PIY apresentado por eles e nossos resultados. Deles, determinamos que a fragmentação com elétrons de 70 eV do NIST, correspondem ao experimento com fótons com energia em torno de 17 eV (figura 41).

Comparamos a estabilidade do Ciclohexano e do Benzeno na radiação UV com os resultados publicados por Boechat-Roberty et al., 2009 e os dados publicados pela NIST, (figura 42), onde se confirma experimentalmente que o PIY do íon $C_6H_6^+$, supera a produção do $C_6H_{12}^+$ por mais que o dobro no mesmo fluxo radiativo.



Figura 40. Produção do íon pai em função da energia do fóton



Figura 41. PIY do Ciclohexano ionizado $(C_6H_{12}^+)$ comparado com o do Benzeno ionizado $(C_6H_6^+)$ em função da energia dos fótons.

Nas energias dos Raios-X moles, a fragmentação da molécula do Ciclohexano favorece a formação de íon menores como o $C_2H_3^+$, considerado como um íon reagente na formação de moléculas de PAHs na rota de formação proposta por Woods et al., 2003, apresentada na figura 8, enquanto a produção do fragmento $C_4H_3^+$ favorecido na fragmentação do Benzeno, participam na rota de formação como íon intermediário deste processo.

A fragmentação das moléculas do C_6H_{12} e do C_6H_6 obedecem ao processo mostrado por Watson & Sparkman, 2008, onde o rearranjo das cargas do Benzeno mantém a estrutura cíclica, enquanto o Ciclohexano opta pela apertura do ciclo. O Processo de fragmentação do Ciclohexano, favorece a formação de íons de cadeia lineal, sendo as de dois e três C, as mais formadas nos Raios-X moles. Os resultados espectrais do C_6H_{12} apresentam evidencia de migrações de H de um fragmento para outro possivelmente para atingir a estabilização do fragmento recentemente formado (figura 43).



Figura 42. Esquema dos processos de fragmentação do Ciclohexano (acima) e do Benzeno (abaixo) (Watson & Sparkman, 2008)

A formação de íons maiores no caso do Benzeno demonstra a tendência desta molécula por conservar a estrutura, refletindo a baixa capacidade que tem o Ciclohexano frente a este mesmo processo (figura 44).



Figura 43. Espectro de massas do Ciclohexano e Benzeno a 301 eV

A produção de fragmentos iônicos a partir do Ciclohexano, com PIY superiores ao 2%, obtidos nas energias UV e Raios-X, estão listadas na tabela 9 e 10, fazendo ênfases na baixa quantidade do íon pai no caso dos Raios-X moles.

		PIY (%) por energia (eV)											
m/q	Atribuição	10,8	11,4	12,4	13,0	14,0	16,0	20,0	50,0	80,0	100,0	146,0	200,0
1	H⁺								4,2	4,7	5,0	3,9	4,4
15	CH₃⁺								6,0	5,9	5,9	4,1	4,2
26	$C_2H_2^+$										2,7	4,1	4,7
27	$C_2H_3^+$								10,8	10,9	12,9	13,9	12,7
28	$C_2H_4^+$							2,7	7,0	5,0	6,5	4,0	3,8
29	$C_2H_5^+$								3,6	4,2	5,1	3,2	4,2
38	$C_3H_2^+$											2,4	2,2
39	$C_3H_3^+$								8,9	9,0	7,6	11,5	12,9
40	$C_3H_4^+$										2,1	2,2	2,9
41	$C_3H_5^+$						10,9	15,1	15,5	16,4	12,7	14,4	11,5
42	$C_3H_6^+$			4,5	6,3	9,1	12,7	9,4	4,8	4,3	6,4	3,7	3,1
43	C₃H⁊⁺				3,2	5,1	5,2	4,7	2,1		2,7		
55	$C_4H_7^+$			3,0	4,0	5,4	9,0	9,6	5,5	4,9	4,2	3,6	3,4
56	$C_4H_8^+$		3,4	22,6	29,5	34,0	29,8	26,8	10,0	11,2	9,8	5,5	6,0
69	$C_5H_9^+$			5,9	6,7	8,9	5,1	4,0					
84	C ₆ H ₁₂ ⁺	93,6	90,1	53 <i>,</i> 3	41,8	27,1	18,4	17,4	7,1	5,3	5,5	4,6	4,5

Tabela 9. Percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos do Ciclohexano emfunção da energia do fóton UV.

		PIY (%) por energia (eV)					
m/q	Atribuição	284,8	287,7	300,0	301,0	307,0	
1	H⁺	10,0	8,2	9,2	9,5	9,3	
15	CH₃⁺	8,5	5,3	8,2	7,8	7,5	
16	CH₄⁺	1,3	0,6	1,1	0,9	0,7	
26	$C_2H_2^+$	7,4	6,5	8,3	8,5	8,0	
27	C₂H₃⁺	18,6	17,4	17,8	17,5	16,1	
28	$C_2H_4^+$	4,2	3,9	4,8	4,2	3,9	
29	C₂H₅⁺	2,9	2,3	2,1	2,5	2,1	
37	C₃H⁺	2,4	2,9	2,7	2,4	3,4	
38	C ₃ H ₂ +	5,3	3,4	3,5	3,1	4,2	
39	C₃H₃⁺	12,4	14,8	12,8	14,2	12,5	
40	$C_3H_4^+$	2,9	2,4	1,8	1,6	2,0	
41	C₃H₅⁺	5,7	6,4	6,2	6,7	5,2	
50	C ₄ H ₂ ⁺	2,5	3,4	2,6	2,4	3,4	
51	C ₄ H ₃ ⁺	1,8	2,7	2,2	2,4	2,3	
84	C ₆ H ₁₂ ⁺	0,9	1,4	0,8	0,9	0,6	

Tabela 10. Percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos do Ciclohexano emfunção da energia dos fótons de Raios-X moles.

5.3. Seções de choque de fotoabsorção, fotoionização e fotodissociação

A seção de choque, σ , é um parâmetro espectroscópico que representa a probabilidade que tem uma molécula de absorver (fotoabsorção), ionizar (fotoionização) ou dissociar (fotodissociação) devido a interação com fótons em função da energia destes. Ao absorver um fóton de uma dada energia, a molécula faz uma transição de um estado eletrônico inicial, ψ_i , para um estado eletrônico final, ψ_f . A probabilidade de acontecer o processo será dada aproximadamente por

$$\left\langle \psi_f \left| r \right| \psi_i \right\rangle^2$$
 (5.2)

onde *r* é dado na unidade atômica do raio de Bohr ($5.3 \times 10^{-9} \text{ cm}$). Portanto, σ tem unidade de área (cm²). Uma unidade muito usada, principalmente na física nuclear é o barn, 1 b = 10^{-24} cm^2 . Na física atômica e molecular a unidade é 1 Mb = 10^{-18} cm^2 .

Nas figuras 45-47, mostramos o comportamento das seções de choque de fotoabsorção (σ_{ab}) do Ciclohexano e do Benzeno , nas faixas espectrais do UV e Raios-X tomadas dos trabalhos de Hitchcock et al., 1986; Koizumi et al. 1989; Sakamoto et al., 2010, incluído os resultados do PIY obtidos na faixa dos Raios-X moles.

As seções de choque de fotoabsorção representam a probabilidade de absorber um fóton numa dada faixa de energia. Nos Raios-X, a seção de choque de fotoabsorção do Benzeno é maior na borda do C_{s1} , comparada com o Ciclohexano, mas ele apresenta um maior valor de PIY do íon pai, diminuindo paulatinamente logo da ressonância, comportamento que mostra a tendência da estrutura ao rearranjo das cargas e estabilidade na estrutura mãe. Por outro lado, o C_6H_{12} apresenta um comportamento muito parecido nos valores de PIY, o que fornece um exemplo claro da instabilidade da estrutura cíclica (figura 49).



Figura 44. Seção de choque de fotoabsorção no UV e Raios-X do Ciclohexano (linha Vermelha) e Benzeno (linha azul), interpolação (linha de tracejada).



*Figura 45. PIY do C*₆*H*₁₂ *em função da energia dos fótons sobre a seção de choque de fotoabsorção* (Hitchcock et al., 1987).



Figura 46. PIY do $C_6H_6^+$ em função da energia dos fótons e a Seção de choque de fotoabsorção (Hitchcock et al., 1987).



Figura 47. Comparação do PIY do C_6H_{12} ⁺e C_6H_6 ⁺ nas energias na faixa dos Raios-X e a seção de choque de fotoabsorção.

Para determinar as seções de choque de fotoionização (σ_i) e fotodissociação ou destruição (σ_d), se toma o valor do PIY da molécula mãe do Ciclohexano e do Benzeno em cada uma das energias medidas nos Raios-X moles, substituindo seu valor nas seguintes equações:

$$\sigma_{d} = \sigma_{ab} \left(1 - \frac{PIY_{X^{+}}}{100} \right)$$
(5.3)
$$\sigma_{i} = \sigma_{ab} \left(\frac{PIY_{X^{+}}}{100} \right)$$
(5.4)

Onde σ_{ab} é a seção de choque de fotoabsorção (Hitchcock et al., 1986 - figuras 49 e 50). Na gráfica 51 se mostram os resultados obtidos para as diferentes seções de choque do Ciclohexano junto com a seção de choque de fotoabsorção de Hitchcock et al., 1986, visualizando assim o comportamento de cada uma delas.



Figura 48. Seção de choque de fotodissociação ou destruição do Ciclohexano (vermelho) e do Benzeno (azul)



Figura 49. Seção de choque de fotoionização do Ciclohexano (vermelho) e do Benzeno (azul)



Figura 50. Seção de choque de fotodissociação e fotoionização do Ciclohexano na faixa dos 284-307 eV, A seção de choque de fotoabsorção de Hitchcock et al. 1987 também está representada.

5.4. O fluxo de fótons na NGC 7027, a ionização e a destruição de moléculas por Raios-X

As taxas de dissociação e ionização K_d , K_i , de uma dada molécula são o produto da seção de choque de dissociação e ionização pelo fluxo de fótons F_x na energia E, dada por:

$$\kappa_d = \sigma_d(E)F_x(E)$$
 (5.5)
 $\kappa_i = \sigma_i(E)F_x(E)$ (5.6)

Portanto, é preciso conhecer o fluxo de fótons Fx (fótons cm⁻² s⁻¹) em cada energia, neste caso nos Raios-X, da nebulosa NGC 7027.

O fluxo de fótons, em cada energia E = hv pode ser obtido utilizando o valor da Luminosidade, *Lx*.

Como este fluxo é atenuado pela profundidade óptica pela presença de grãos na região de fotodissociação (Deguchi et al. 1990) temos então:

$$F_x = \frac{L_x}{4\pi r^2 h\nu} e^{-\tau} \qquad (5.7)$$

Onde L_x é a luminosidade nos Raios-X da NGC 7027 proposta por Kastner et al. 2001, r é a distância da estrela central até a região de fotodissociação dada pelos modelos de Agúndez et al. 2010 e Hasegawa et al. 2000 e τ a profundidade óptica.

A profundidade óptica, τ , de uma dada região de fotodissociação depende da densidade numérica n_H (cm⁻³), da seção de choque de absorção, σ_{ab} , (cm²) e da distância percorrida pela radiação *L* (*cm*):

$$\tau = n_H \sigma_{ab} L \tag{5.8}$$

No caso do átomo de H, a densidade colunar do H, N_H (cm⁻²) é dada por:

$$N_H = n_H L \tag{5.9}$$

Então, podemos escrever:

$$\tau = \sigma_{ab} N_H \qquad (5.10)$$

Onde σ_{ab} é a seção de choque de fotoabsorção do H por energia do fóton na faixa dos Raios-X. A seção de choque de absorção do átomo de H foi proposta por Gorti & Hollenbach, 2004, como:

$$\sigma_H(E)_{ab} = 1,2x10^{-22} \left(\frac{E}{1 \ keV}\right)^{-2,594}$$
(5.11)

Utilizando a equação 5.10, calculamos os valores da profundidade óptica variando a densidade numérica, baseado nos resultados de Agúndez et al. 2010, Hasegawa et al. 2000 e Godard & Cernicharo, 2013, utilizando o valor da distância de 5,239x10¹⁶ cm, de Agúndez et al. 2010, para uma energia de fótons de 294,5 eV, equivalente à energia meia dos experimentos. Na tabela 11 listamos as densidades numéricas utilizadas.

Tabela 11. Valores da densidade numérica n_H da NGC 7027

n _H (cm ³)	Referencia
2,00 x 10 ⁵	Godard & Cernicharo, 2013
8,00 x 10 ⁶	Agúndez et al., 2010
8,00 x 10 ⁶	Hasegawa et al. 2000

Os resultados obtidos mostraram valores muito maiores aos esperados, de acordo com o fluxo registrado pela nebulosa NGC 7027. Portanto, foram feitos novos cálculos para estimar a profundidade ótica da região de fotodissociação da Nebulosa, usando a equação proposta por Deguchi et al. 1990:

$$\tau_{sx} = \alpha \tau_d \left(1000 \text{\AA} \right) \left(\frac{E}{0.6 keV} \right)^{-2.67} \quad (5.12)$$

onde $\alpha = 0,054$, quando a energia utilizada é menor do que 0,6 keV. O fator 0,6 keV, representa a absorção produzida pelo Oxigênio no envoltório de fotodissociação da nebulosa nesta faixa de energia e τ_d (1000Å), é a profundidade ótica dos grãos de poeira, com um tamanho de 1000 Å, proposta por Morris & Jura, 1983 . Os resultados obtidos se apresentam na figura 52.



Figura 51. Valores de n_H propostos por Godard et al. 1990, Hasegawa et al. 2000 e Agúndez et al. 2010, comparados com o valor obtido por meio da equação de Deguchi et al. 1990, sobre a profundidade ótica calculada pela equação 5.8.

Utilizando os valores de τ obtidos pela equação 5.12, se calcula o fluxo da NGC 7027, na faixa de energias dos 280 até 307 eV, correspondente aos experimentos do Ciclohexano e do Benzeno. Na figura 53, se apresenta o resultado da atenuação de uma ordem de magnitude por efeito da poeira na região de fotodissociação da NGC 7027, o fluxo foi calculado com um valor de $n_H = 1,44 \times 10^4$ cm² obtido pela equação 5.8.



Figura 52. Fluxo da Nebulosa Planetária NGC 7027 com e sem atenuação sofrida pelo efeito da profundidade ótica

Com o valor do fluxo, se obtive a taxa de destruição ou fotodissociação K_d (figura 54) e a taxa de ionização K_i (figura 55), aplicando as equações 5.5 e 5.6. Além disso, com o resultado de K_d , se calcula a taxa de meia vida das duas moléculas, em função do tempo (Andrade et al., 2010), por meio da equação:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d} \tag{5.13}$$

Sendo obtido como resultado que o tempo de meia vida do Benzeno é maior ao tempo de meia vida do Ciclohexano (figura 56), mostrando a baixa estabilidade deste no ambiente na camada de fotodissociação da NGC 7027 e em geral, ao fluxo nas energias estudadas neste trabalho. Os resultados obtidos pelo cálculo da meia vida também refletem a independência deste valor com a abundancia molecular presente na região. Os resultados obtidos para cada molécula se listam nas tabelas 12 e 13.



Figura 53. Taxas de fotodissociação das moléculas C₆H₁₂ e C₆H₆ em função do fluxo de fótons da NGC 7027 por energia nos Raios-X



Figura 54. Taxas de fotoionização das moléculas C_6H_{12} e C_6H_6 em função do fluxo da NGC 7027 por energia nos Raios-X



Figura 55. Meia vida do Ciclohexano (vermelho) e Benzeno (azul) em função do fluxo na Nebulosa NGC 7027 na faixa dos Raios-X moles.

Tabela 12. Seção de choque de fotodissociação (σ_d), seção de choque de fotoionização(σ_i), taxa de destruição (K_d ,), taxa de ionização (K_i ,) e meia vida ($t_{1/2}$) do **Ciclohexano** $\underline{C_6H_{12}}$ em função da energia dos fótons hv.

hv	Fluxo	σ _d	σί	k _d	ki	t _{1/2}
eV	cm ⁻² s ⁻¹	cm ²	cm ²	S ⁻¹	S ⁻¹	Anos
284,8	7,79 x10 ⁵	5,02x10 ⁻²¹	4,74x10 ⁻²³	3,91x10 ⁻¹⁵	3,69x10 ⁻¹⁷	5,62x10 ⁶
287,7	8,21 x10 ⁵	7,57x10 ⁻¹⁸	1,07x10 ⁻¹⁹	6,22x10 ⁻¹²	8,78x10 ⁻¹⁴	3,54x10 ³
300	1,01 x10 ⁶	7,98x10 ⁻¹⁸	6,62x10 ⁻²⁰	8,02x10 ⁻¹²	6,45x10 ⁻¹⁴	2,74x10 ³
301	1,02 x10 ⁶	7,63x10 ⁻¹⁸	6,58x10 ⁻²⁰	7,77x10 ⁻¹²	6,71x10 ⁻¹⁴	2,83x10 ³
307	1,10 x10 ⁶	6,08x10 ⁻¹⁸	3,72x10 ⁻²⁰	6,74x10 ⁻¹²	4,13x10 ⁻¹⁴	3,26x10 ³

Tabela 13. Seção de choque de fotodissociação (σ_d), seção de choque de fotoionização (σ_i), taxa de destruição (K_d ,), taxa de ionização (K_i ,) e meia vida ($t_{1/2}$) do **Benzeno** <u> C_6H_6 </u> em função da energia dos fótons hv.

hv	Fluxo	σ_{d}	σ_{i}	k _d	k _i	t _{1/2}
eV	fótons cm ⁻² s ⁻¹	cm ²	cm ²	s ⁻¹	s ⁻¹	Anos
282	7,39 x10 ⁵	3,59x10 ⁻²¹	2,05x10 ⁻²²	2,66x10 ⁻¹⁵	1,52x10 ⁻¹⁶	8,28x10 ⁶
285	7,82x10 ⁵	4,02x10 ⁻¹⁸	1,81x10 ⁻¹⁹	3,14x10 ⁻¹²	1,41x10 ⁻¹³	6,99x10 ³
289	8,40x10 ⁵	1,27x10 ⁻¹⁸	3,38x10 ⁻²⁰	1,06x10 ⁻¹²	2,84x10 ⁻¹⁴	2,07x10 ⁴
301	1,02x10 ⁵	1,48x10 ⁻¹⁸	2,25x10 ⁻²⁰	1,51x10 ⁻¹²	2,29x10 ⁻¹⁴	1,46x10 ⁴

5.5. Ionizações duplas

Nesta seção apresentamos os resultados experimentais provenientes das ionizações duplas do Ciclohexano nos Raios-X moles.

A técnica de multicoincidência PE2PICO no Ciclohexano, mostra uma baixa tendência desta molécula a formar íons duplamente ionizados cujo produto final na fragmentação não forma H, isto supõe que o Ciclohexano forma principalmente íons com estrutura de C definhada, mas perde um o mais H para estabilizar o fragmento duplamente carregado (anexo 3).

Nas figuras 57, 58 e 59, se evidencia a estabilização do íon $C_2H_3^+$ por meio da perda de H⁺, formando acetileno $C_2H_2^+$, nos Raios-X. Também é observado que a perda de H⁺ é uma tendência muito presente dos fragmentos formados por três e quatro C, e baixa nos fragmentos superiores.

Os resultados mais relevantes nas duplas coincidências mostram a chegada dos íons $C_2H_4^+ e C_2H_3^+$ produto da fragmentação do íon duplamente ionizado $C_4H_7^{++}$, propondo outro mecanismo de formação do fragmento $C_2H_3^+$, de acordo com a tendência da formação dele por meio dos processos de ionização simples e duplamente ionizados (figura 60).



Figura 56. Coincidências duplas dos íons formados por um e dois C com H^+ e as coincidências duplas do H^+ com H_2^+



Figura 57. Coincidências duplas dos íons formados por três e quatro C com H⁺



Figura 58. Coincidências duplas dos íons formados por cinco e seis C com H^+



Figura 59. Coincidências duplas do íon $C_2H_3^+$ com íons formados por dois três e quatro C.

Capítulo 6

Conclusões e considerações finais

Neste trabalho foi feito um estudo experimental da fragmentação molecular simulando os processos que acontecem na região de fotodissociação da nebulosa NGC 7027. Analisamos a excitação eletrônica e ionização por fótons de UV e Raios-X moles da molécula de Ciclohexano (Benzeno com excesso de H) e comparamos com a molécula do Benzeno.

Observou-se que, mediante a determinação experimental da produção de íons e das seções de choque de ionização e dissociação que o Ciclohexano é mais destruído que o Benzeno na nebulosa planetária NGC 7027 por fótons nos Raios-X com energias de 282 até 307 eV.

As técnicas de coincidências simples, possibilitaram o estudo da estabilidade estrutural do C_6H_{12} e C_6H_6 . Além disso, com a determinação do tempo de meia vida das estruturas, se estima o possível comportamento frente ao fluxo de fótons da nebulosa NGC 7027. Mostramos que a fragmentação das duas moléculas é maior nos Raios-X, favorecendo a formação de uma ampla variedade de íons.

Foi feita uma análise rigorosa do fluxo de fótons em função da energia, levando em conta a atenuação provocada pelo H e pelos grãos na região de fotodissociação da Nebulosa planetária NGC 70 27.

Por exemplo, na distância da estrela central de $5,239 \times 10^{16}$ cm e na energia de 287,7 eV, temos um fluxo de fótons de 8.2×10^5 fótons cm⁻² s⁻¹ que contribuem para uma taxa de ionização $K_i = 8,78 \times 10^{-14}$ s⁻¹ e uma taxa de dissociação, aproximadamente de 100 vezes maior, $K_d = 6,22 \times 10^{-12}$ s⁻¹. Portanto, mesmo na região de dissociação da nebulosa contendo os PAHs e PAHs hidrogenados, esperamos uma grande formação de íons simples e duplamente ionizados que irão participar da produção de novas e mais complexas moléculas.

A técnica de coincidências duplas mostra que o principal mecanismo de fragmentação do Ciclohexano é por meio da ionização simples, mais quando são gerados íons duplamente ionizados a formação do H^+ é a mais esperada.

A formação do íon $C_2H_3^+$, reativo participante na rota de formação de PAHs, é favorecido pela fragmentação do Ciclohexano, sendo produto das ionizações simples e por efeito de fragmentação de íons duplamente ionizados como o $C_4H_7^{++}$

O C_6H_{12} apresenta maior seção de choque de absorção C_6H_6 na região do UV, o qual fornece uma maior fragmentação desta numa região de menor energia radiativa, mostrando assim, menor estabilidade na sobrevivência do íon molecular, comparado com o Benzeno.

A formação de íons reativos pela fotodissociação molecular, importantes para a sínteses de PAHs, tais como $C_2H_3^+$, tem maior contribuição do Ciclohexano. No entanto, a formação do íon intermediário $C_4H_3^+$, é mais formado pelo Benzeno.

Os resultados anteriormente expostos mostram que a estrutura alifática do Ciclohexano não é estável frente ao fluxo radiativo de excitação e fragmentação no UV e Raios-X. Enquanto a estrutura aromática do Benzeno, estabiliza a perda dos elétrons por meio do rearranjo das cargas, mantendo por mais tempo a estrutura antes de fragmentar.

Perspectivas

Neste trabalho estudamos a estabilidade de moléculas na fase gasosa tanto na faixa de UV, como nos Raios-X. Pretendemos dar continuidade ao trabalho experimental, investigando os mecanismos e condições de interação de fótons e partículas carregadas com moléculas congeladas na superfície de grãos de poeira em ambientes circunstelares e interestelares. Utilizaremos uma montagem onde simularemos a interação de agentes ionizantes com moléculas condensadas em um substrato submetidos a baixas temperaturas.

Pretende-se também desenvolver um projeto em Astroquímica observacional em colaboração com **Dr. Bertrand Lefloch** do *Institute for Planetology and Astrophysics of*

Grenoble, France. Os objetivos do projeto são buscar, identificar e mapear moléculas e íons em objetos circunstelares e protoestelares em diferentes estágios da evolução. Inicialmente serão usados espectros de bancos de dados do telescópio 30 m do IRAM, além disto, novos pedidos de tempo de observação serão feitos tanto para o radiotelescópio de 30 m, quanto para o *Plateau* de *Bure interferometer*, conjunto de 6 antenas de 15 m, nos Alpes Frances, também do *Intitute de Radioastronomie Milimetric* IRAM.

Também é importante dar continuidade ao trabalho analisando as duplas ionizações do Benzeno e Ciclohexano incluindo a possibilidade da análise de outras estruturas como os n-Hexanos, como complemento ao estudo experimental desenvolvido neste trabalho.

Bibliografia

- AGÚNDEZ, M., GOICOECHEA, J. R., CERNICHARO, J., FAURE, A., & ROUEFF, E., The Chemistry of Vibrationally Excited H₂ in the Interstellar Medium. The Astrophysical Journal, 713, 662–670, 2010.
- ANDRADE, D. P. P. (2008). Dessorção Iônica Induzida em Álcoois e Ácidos: Relevância para cometas, Superficies Planetárias e Grãos interestelares. UFRJ.
- ANDRADE, D. P. P., ROCCO, M. L. M., & BOECHAT-ROBERTY, H. M., X-ray Photodesorption from Methanol ice. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 409, 1289–1296, 2010.
- BERNARD-SALAS, J., POTTACH, S. R., BEINTEMA, D. A., & WESSELIUS, P. R., The ISO-SWS spectrum of planetary nebula NGC 7027. Astronomy & Astrophysics, 367, 949–958, 2001.
- BOECHAT-ROBERTY, H. M., NEVES, R., PILLING, S., LAGO, A. F., & DE SOUZA, G. G. B., Dissociation of the benzene molecule by ultraviolet and soft X-rays in circumstellar environment. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 394, 810–817, 2009.
- MASSON C.R., Angular Expansion Measurement With the VLA: The Distance to NGC 7027. The Astrophysical Journal, 302, L27–L30, 1986.
- CARELLI, F., SEBASTIANELLI, F., SATTA, M., & GIANTURCO, F. A. Gas-phase route to polycyclic aromatic hydrocarbon formation in protoplanetary atmospheres: role of stabilized benzyne anions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 415(1), 425–430, 2011.
- CARROLL B. W. AND OSTLIE D. A. (2007). An Introduction to Modern Astrophysics. Editorial Pearson.
- CAZAUX, S. M., & TIELENS, A. G. G. M., H₂ Formation on Grain Surfaces. Astrophysical Journal, 604, 2004.
- CERNICHARO, J., HERAS, A M., TIELENS, A. G. G. M., PARDO, J. R., HERPIN, F., GUELIN, M., & WATERS, L. B. F. M., Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618. The Astrophysical Journal, 546, 2001.
- CHERCHNEFF, I., BARKER, J. R., & TIELENS, A. G. G. M., Polycyclic aromatic

hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes. The Astrophysical Journal, 401, 269, 1992.

- CHIAR, J. E., TIELENS, A. G. G. M., ADAMSON, A. J., & RICCA, A., The Structure, Origin, and Evolution of Interstellar Hydrocarbon Grains. The Astrophysical Journal, 770, 78, 2013.
- COX, P., MAILLARD, J., HUGGINS, P. J., FORVEILLE, T., SIMONS, D., GUILLOTEAU, S., ... OMONT, A., Astronomy and Molecular Hydrogen morphology, kinematics and excitation in AFGL 2688 and NGC 7027, Astronomy & Astrophysics, 321, 907–920, 1997.
- DE SOUZA K. AND OLIVEIRA M. (2014). Astronomía e Astrofísica, Departamento te Astronomía UFRGS, Porto Alegre, Editorial LF.
- ELAND, J. H. D., WORT, F. S., ROYDS, R. N., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 41,297, 1986.
- FRASINSKI, L. J., STANKIEWITZ, M., RANDALL, K. J., Journal of Physics B, 19, L819, 1986.
- FENG, R., COOPER, G., & BRION, C. E., Dipole (e,e + ion) spectroscopic studies of benzene: absolute oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization in the VUV and soft X-ray regions, Elsevier, 123, 211–223, 2002.
- FRENKLACH, M., & FEIGELSON, E. D., Formation of polycyclic aromatic hidrocarbons in circumstellar envelopes. Astrophysical Journal, 341, 372–384, 1989.
- GODARD, B., & CERNICHARO, J., A complete model of CH⁺ rotational excitation including radiative and chemical pumping processes. Astronomy & Astrophysics, 550, 2013.
- GORTI, U., & HOLLENBACH, D., Models of Chemistry, Thermal Balance, and Infrared Spectra from Intermediate-Aged Disks around G and K Stars. The Astrophysical Journal, 613, 424–447, 2004.
- GUILHAUS, M., Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry: Physical and instrumental concepts. Journal of Mass Spectrometry, 30(11), 1519– 1532, 1995.
- HASEGAWA, T., VOLK, K., & KWOK, S., A chemical model of the neutral envelope of the planetary nebula NGC 7027. The Astrophysical Journal, 532, 994–1005, 2000.

HENNING TH., (2003). Astromineralogy. Editorial Springer.

- HERBST E. AND VAN DISCHOECK., Complex Organic Interestellar Molecules. Astronomy & Astrophysics 47: 427–80, 2009.
- HITCHCOCK, A. P., NEWBURY, D. C., ISHII, I., STÖHR, J., HORSLEY, J. A., REDWING, R. D., ... ISHII, I., Carbon K - shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons : C3H6, Carbon K-shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons : C 3 H e, C 4 H ., CsH ., C S H10 ' C e H10 ' C e H12 ' and C . H ., The Jornal of Chemical Physics, 4849, 1986.
- JACOBY, G. H., . Indentification of the Central Star of NGC 7027. The Astrophysical Journal, 333, 193–197, 1988.
- KASTNER, J. H., VRTILEK, S. D., & SOKER, N., Discovery of Extended X-ray Emission from the Planetary Nebula NGC 7027 by the Chandra X-ray Observatory, The Astrophysical Journal, 550, L189-L192, 2001
- KOIZUMI, H., SHINSAKA, K., & HATANO, Y., VUV-optical oscillator strength distributions of molecules and their implications to early events in radiation chemistry, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 34, 87–92, 1989.
- KWOK, S. (2000), The origin and Evolution of Planetary Nebulae. Journal of Chemical Information and Modeling, Editorial Cambridge University Press.
- LATTER, W. B., DAYAL, A., BIEGING, J. H., MEAKIN, C., HORA, J. L., KELLY,
 D. M., & TIELENS, A. G., Revealing the Photodissociation Region: Hubble Space
 Telescope/NICMOS Imaging of NGC 7027. Astrophysical Journal, 539, 783, 2000.
- LI, A., & DRAINE, B. T., The carriers of the interstellar unidentified infrared emission features : aromatic or aliphatic ?, The Astrophysical Journal Latters, 760, L35, 2012
- MORRIS, M., & JURA, M., Molecular self-shielding in the outflows from late-type stars. Astrophysical Journal, 264, 546, 1983.
- NAKASHIMA, J., KWOK, S., ZHANG, Y., & KONING, N., Three-Dimensional Structure of the Central Region of Ngc 7027: A Quest for Trails of High-Velocity Jets. The Astronomical Journal, 140, 490–499, 2010.
- PILLING, S. (2006). Fotoionização e fotodissociação de ácidos e alcoóis em regiões de formação estelar. UFRJ.
- SAKAMOTO, N., TSUCHIDA, H., KATO, T., KAMAKURA, S., OGAWA, H., ISHII,

K., ... INOKUTI, M., Oscillator Strength Spectra and Related Quantities of 9 Atoms and 23 Molecules Over the Entire Energy Region., National Institute for Fusion Science, 2010.

- SHAW, A. M. (2006). Astrochemistry from Astronomy to Astrobiology. John Wiley Sons Ltd.
- TIAN, S. X., KISHIMOTO, N., & OHNO, K., Two-dimensional penning ionization electron spectroscopy of adamantanes and cyclohexanes: Electronic structure of adamantane, 1-chloroadamantane, cyclohexane, and chlorocyclohexane and interaction potential with He*(2³S). Journal of Physical Chemistry A, 106, 6541– 6553, 2002.
- TIELENS, A. G. G. M., Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, 46, 289–337, 2008.
- WATSON, J. T., & SPARKMAN, O. D. (2008), Introduction to mass spectrometry, Editorial John Wiley & Sons, Ltd.
- WEAVER, S. L. W., REMIJAN, A. J., MCMAHON, R. J., & MCCALL, B. J., The Astrophysical Journal, 671: L153–L156, 2007.
- WOLFIRE, M.G., The physics of photodissociation regions, Astrophysics and space sience, 336, 229-233, 2011.
- WOODS, P. M., MILLAR, T. J., HERBST, E., & ZIJLSTRA, A. A., The chemistry of protoplanetary nebulae, Astronomy and Astrophysics ,402, 189–199, 2003.
- WOODS, P. M., SCHOIER, F. L., NYMAN, L.-A., & OLOFSSON, H., Astrophysics Molecular abundances in carbon-rich circumstellar envelopes. Astronomy & Astrophysics, 402, 617–634, 2003.

Anexo 1

Resultados obtidos na redução dos espectros de coincidências simples nas energias UV e Raios-X.

Neste anexo apresentamos o tratamento de dados, que consiste nos ajustes das gaussianas para obtenção das áreas dos picos, para os 17 espectros nas diferentes energias dos experimentos, onde o eixo x é o tempo de voo de cada fragmento. Além disso apresentamos o espectro de massa, a meia da distribuição das massas para cada uma das famílias de fragmentos (íons com o mesmo conteúdo de C) e as tabelas com a descrição dos respectivos dados obtidos após a redução.

Espectro em 10,8 eV



TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM	%PIY
3591.923	5749	84	C6H12+	6141.6006	0.93608	93.60752
3612.91106	377.38092	85	13CC5H12+	6141.6006	0.06145	6.14467
3636.7264	15.21968	86	13C2C4H12+	6141.6006	0.00248	0.24781

Espectro em 11,4 eV



TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM_A	%PIY
2968.75804	400.82509	56	C4H8+	11766.47859	0.03406	3.4065
3589.24608	10601	84	C6H12+	11766.47859	0.90095	90.09492
3610.52111	693.48533	85	13CC5H12+	11766.47859	0.05894	5.89374
3631.99792	71.16817	86	13C2C4H12+	11766.47859	0.00605	0.60484







TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM_ARE	%PIY
2546.01062	409.18553	42	C3H6+	9172.95772	0.04461	4.46078
2576.12533	173.83512	43	C3H7+	9172.95772	0.01895	1.89508
2882.86639	44.80033	54	C4H6+	9172.95772	0.00488	0.4884
2910.72856	271.50033	55	C4H7+	9172.95772	0.0296	2.95979
2936.45912	2077.65487	56	C4H8+	9172.95772	0.2265	22.64978
2961.81085	173.69738	57	C4H9+	9172.95772	0.01894	1.89358
3234.19141	45.3741	68	C5H8+	9172.95772	0.00495	0.49465
3258.27508	537.03988	69	C5H9+	9172.95772	0.05855	5.8546
3282.12181	119.3364	70	C5H10+	9172.95772	0.01301	1.30096
3302.49379	71.27342	71	C5H11+	9172.95772	0.00777	0.77699
3569.39266	83.84042	83	C6H11+	9172.95772	0.00914	0.914
3590.87022	4890	84	C6H12+	9172.95772	0.53309	53.30887
3612.58697	254.44702	85	13CC5H12+	9172.95772	0.02774	2.77388
3631.22322	20.97293	86	13C2C4H12+	9172.95772	0.00229	0.22864

Espectro em 13 eV







TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM	%PIY
2545.04922	836.33596	42	C3H6+	13310.74564	0.06283	6.28316
2575.33863	426.01529	43	C3H7+	13310.74564	0.03201	3.20054
2883.19585	47.55574	54	C4H6+	13310.74564	0.00357	0.35727
2909.25538	534.28333	55	C4H7+	13310.74564	0.04014	4.01392
2935.50777	3924.84379	56	C4H8+	13310.74564	0.29486	29.48628
2961.73416	246.88458	57	C4H9+	13310.74564	0.01855	1.85478
3232.52983	50.84268	68	C5H8+	13310.74564	0.00382	0.38197
3256.7804	887.5512	69	C5H9+	13310.74564	0.06668	6.66793
3281.90945	122.40725	70	C5H10+	13310.74564	0.0092	0.91961
3304.59893	44.24215	71	C5H11+	13310.74564	0.00332	0.33238
3568.89286	287.54348	83	C6H11+	13310.74564	0.0216	2.16024
3590.38206	5562.5	84	C6H12+	13310.74564	0.4179	41.78954
3611.58342	315.21243	85	13CC5H12+	13310.74564	0.02368	2.36811
3630.79014	24.52775	86	13C2C4H12+	13310.74564	0.00184	0.18427
Espectro em 14 eV





TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM	%PIY
2545.08584	1428.83316	42	C3H6+	15688.68351	0.09107	9.10741
2575.15898	800.68908	43	C3H7+	15688.68351	0.05104	5.10361
2881.97197	133.19004	54	C4H6+	15688.68351	0.00849	0.84896
2909.31509	843.84594	55	C4H7+	15688.68351	0.05379	5.37869
2935.55915	5341.61202	56	C4H8+	15688.68351	0.34048	34.04755
2961.26946	339.97366	57	C4H9+	15688.68351	0.02167	2.167
3211.4892	121.36052	67	C5H7+	15688.68351	0.00774	0.77355
3234.28974	117.16338	68	C5H8+	15688.68351	0.00747	0.7468
3256.68945	1401.83401	69	C5H9+	15688.68351	0.08935	8.93532
3278.5163	235.93556	70	C5H10+	15688.68351	0.01504	1.50386
3301.31683	126.14235	71	C5H11+	15688.68351	0.00804	0.80403
3569.51367	271.40945	83	C6H11+	15688.68351	0.0173	1.72997
3590.65361	4257	84	C6H12+	15688.68351	0.27134	27.13421
3612.196	242.41292	85	13CC5H12+	15688.68351	0.01545	1.54515
3632.65341	27.28142	86	13C2C4H12+	15688.68351	0.00174	0.17389

Espectro em 16 eV





2082.24573	000.00644			00111_111211	AREAGOM	70111
	293.99011	28	C2H4+	21167.83537	0.01389	1.38888
2486.51163	98.98233	40	C3H4+	21167.83537	0.00468	0.46761
2515.98306	2308.93728	41	C3H5+	21167.83537	0.10908	10.90776
2545.43984	2686.86216	42	C3H6+	21167.83537	0.12693	12.69314
2575.48263	1106.72546	43	C3H7+	21167.83537	0.05228	5.22834
2605.29464	76.69669	44	C3H8+	21167.83537	0.00362	0.36233
2883.26265	185.06006	54	C4H6+	21167.83537	0.00874	0.87425
2910.61168	1914.01622	55	C4H7+	21167.83537	0.09042	9.0421
2936.14717	6302.94354	56	C4H8+	21167.83537	0.29776	29.77604
2962.32203	400.22649	57	C4H9+	21167.83537	0.01891	1.89073
3209.72444	74.62214	67	C5H7+	21167.83537	0.00353	0.35253
3232.08409	38.94354	68	C5H8+	21167.83537	0.00184	0.18398
3256.43562	1070.96528	69	C5H9+	21167.83537	0.05059	5.0594
3280.68832	119.43435	70	C5H10+	21167.83537	0.00564	0.56423
3569.88883	343.77425	83	C6H11+	21167.83537	0.01624	1.62404
3591.54753	3892	84	C6H12+	21167.83537	0.18386	18.38639
3612.69665	253.64947	85	13CC5H12+	21167.83537	0.01198	1.19828

Espectro em 20 eV





TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM_AREA	%PIY
2045.35746	453.17129	27	C2H3+	54645.60578	0.00829	0.82929
2083.50207	1493.56805	28	C2H4+	54645.60578	0.02733	2.73319
2120.15325	880.53799	29	C2H5+	54645.60578	0.01611	1.61136
2454.79024	157.6274	39	C3H2+	54645.60578	0.00288	0.28845
2485.5683	183.07195	40	C3H3+	54645.60578	0.00335	0.33502
2515.84993	8225.32696	41	C3H4+	54645.60578	0.15052	15.05213
2547.06235	5136.50062	42	C3H5+	54645.60578	0.094	9.39966
2576.97166	2567.3405	43	C3H6+	54645.60578	0.04698	4.69816
2857.8545	146.26581	53	C4H5+	54645.60578	0.00268	0.26766
2884.59729	694.39845	54	C4H6+	54645.60578	0.01271	1.27073
2911.76796	5270.00917	55	C4H7+	54645.60578	0.09644	9.64398
2938.01154	14633.60112	56	C4H8+	54645.60578	0.26779	26.7791
2963.82725	950.83165	57	C4H9+	54645.60578	0.0174	1.74
3210.38878	266.81038	67	C5H7+	54645.60578	0.00488	0.48826
3234.33643	159.90257	68	C5H8+	54645.60578	0.00293	0.29262
3258.69343	2178.04813	69	C5H9+	54645.60578	0.03986	3.98577
3280.23608	376.7431	70	C5H10+	54645.60578	0.00689	0.68943
3571.15639	777.06425	83	C6H11+	54645.60578	0.01422	1.42201
3592.85159	9533	84	C6H12+	54645.60578	0.17445	17.44514
3613.98	561.7864	85	13CC5H12+	54645.60578	0.01028	1.02805

Espectro em 50 eV











TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREA	AREA/SUM_AREA	%PIY
411.52092	10299.85724	1	H+	245443.81059	0.04196	4.19642
572.41928	493.93929	2	H2+	245443.81059	0.00201	0.20124
1477.44115	900.81438	14	CH2+	245443.81059	0.00367	0.36701
1527.86081	14736.71568	15	CH3+	245443.81059	0.06004	6.00411
1576.7728	2296.05712	16	CH4+	245443.81059	0.00935	0.93547
2004.04465	1860.86522	26	C2H2+	245443.81059	0.00758	0.75816
2042.11899	26613.50069	27	C2H3+	245443.81059	0.10843	10.84301
2079.38367	17074.18671	28	C2H4+	245443.81059	0.06956	6.95645
2116.75814	8807.95817	29	C2H5+	245443.81059	0.03589	3.58858
2385.71805	3288.45754	37	C3H+	245443.81059	0.0134	1.3398
2417.41493	1028.59765	38	C3H2+	245443.81059	0.00419	0.41908
2449.91451	21782.06886	39	C3H3+	245443.81059	0.08875	8.87456
2480.70988	4758.26103	40	C3H4+	245443.81059	0.01939	1.93864
2511.96545	37932.70162	41	C3H5+	245443.81059	0.15455	15.45474
2542.26304	11683.1867	42	C3H6+	245443.81059	0.0476	4.76002
2572.2912	5231.77619	43	C3H7+	245443.81059	0.02132	2.13156
2601.44523	119.97775	44	C3H8+	245443.81059	4.8882E-4	0.04888
2770.04996	504.47166	50	C4H2+	245443.81059	0.00206	0.20553
2797.72319	1277.64822	51	C4H3+	245443.81059	0.00521	0.52055
2825.81515	373.6988	52	C4H4+	245443.81059	0.00152	0.15225
2854.95875	3730.79678	53	C4H5+	245443.81059	0.0152	1.52002
2881.10183	3363.82761	54	C4H6+	245443.81059	0.01371	1.37051
2905.99201	13591.50535	55	C4H7+	245443.81059	0.05538	5.53752
2932.30823	24517.44574	56	C4H8+	245443.81059	0.09989	9.98903
2959.82303	1374.30056	57	C4H9+	245443.81059	0.0056	0.55992
3033.65547	99.14052	60	C5+	245443.81059	4.03924E-4	0.04039
3105.32334	203.46231	63	C5H3+	245443.81059	8.28957E-4	0.0829
3159.16165	725.23438	65	C5H5+	245443.81059	0.00295	0.29548
3204.08517	1445.06397	67	C5H7+	245443.81059	0.00589	0.58876
3229.51853	339.97466	68	C5H8+	245443.81059	0.00139	0.13851
3252.74989	4068.92409	69	C5H9+	245443.81059	0.01658	1.65778
3278.63725	383.5522	70	C5H10+	245443.81059	0.00158	0.15627
3434.89353	200.21758	77	C6H5+	245443.81059	8.15737E-4	0.08157
3455.54803	110.27339	78	C6H6+	245443.81059	4.49282E-4	0.04493
3479.33158	193.25316	79	C6H7+	245443.81059	7.87382E-4	0.07874
3519.33158	285.41107	81	C6H9+	245443.81059	0.00116	0.11628
3545.39657	80.03767	82	C6H10+	245443.81059	3.26094E-4	0.03261
3564.86666	1266.91975	83	C6H11+	245443.81059	0.00516	0.51618
3586.0916	17351.03759	84	C6H12+	245443.81059	0.07069	7.06925
3607.34768	1048.6917	85	13CC5H12+	245443.81059	0.00427	0.42726



Espectro em 80 eV



104



TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREAS	AREA / SUM_AREA	% PIY
412.61103	16568.80035	1	H+	355747.75868	0.04657	4.65746
572.09498	1144.29181	2	H2+	355747.75868	0.00322	0.32166
695.80493	103.76479	3	H3+	355747.75868	2.91681E-4	0.02917
1369.96068	42.69992	12	C+	355747.75868	1.20029E-4	0.012
1425.01661	265.50468	13	CH+	355747.75868	7.46328E-4	0.07463
1477.9924	2090.29643	14	CH2+	355747.75868	0.00588	0.58758
1529.10764	20886.1325	15	CH3+	355747.75868	0.05871	5.87105
1578.54559	4301.55265	16	CH4+	355747.75868	0.01209	1.20916
2006.31056	6924.81493	26	C2H2+	355747.75868	0.01947	1.94655
2043.0289	38909.80998	27	C2H3+	355747.75868	0.10937	10.93747
2080.41399	17964.84067	28	C2H4+	355747.75868	0.0505	5.04988
2117.72755	14883.10155	29	C2H5+	355747.75868	0.04184	4.18361
2150.71258	12.40565	30	C2H6+	355747.75868	3.4872E-5	0.00349
2389.20713	2688.82212	37	C3H+	355747.75868	0.00756	0.75582
2420.98786	3755.73695	38	C3H2+	355747.75868	0.01056	1.05573
2450.83446	32150.08545	39	C3H3+	355747.75868	0.09037	9.03733
2483.31873	5700.973	40	C3H4+	355747.75868	0.01603	1.60253
2512.8429	58373,40249	41	C3H5+	355747.75868	0.16409	16.40865
2544.10985	15404.43202	42	C3H6+	355747.75868	0.0433	4.33016
2573.9625	6673,28694	43	C3H7+	355747.75868	0.01876	1.87585
2603.47	147.80924	44	C3H8+	355747.75868	4.15489E-4	0.04155
2773.87944	2942.4739	50	C4H2+	355747.75868	0.00827	0.82712
2801.26549	2496.49662	51	C4H3+	355747.75868	0.00702	0.70176
2828.38435	1212.56738	52	C4H4+	355747.75868	0.00341	0.34085
2853.07625	4573.25635	53	C4H5+	355747.75868	0.01288	1.28553
2879.82618	3958,71679	54	C4H6+	355747.75868	0.01113	1.11279
2906.59685	17269.57375	55	C4H7+	355747.75868	0.04854	4.85444
2932.8464	39748,49342	56	C4H8+	355747.75868	0.11173	11.17266
2960.22699	2670.53074	57	C4H9+	355747.75868	0.00751	0.75068
3111.02002	273.85156	63	C5H3+	355747.75868	7.69791E-4	0.07698
3159.67453	604.83257	65	C5H5+	355747.75868	0.0017	0.17002
3205.04001	1768,79445	67	C5H7+	355747.75868	0.00497	0.4972
3231.27368	265.31	68	C5H8+	355747.75868	7.45781E-4	0.07458
3253,1388	3773,19731	69	C5H9+	355747.75868	0.01061	1.06064
3278.132	527.87665	70	C5H10+	355747.75868	0.00148	0.14839
3433.34637	905.47948	77	C6H5+	355747.75868	0.00255	0.25453
3477.93402	1007.07558	79	C6H7+	355747.75868	0.00283	0.28309
3500.37909	338,971	80	C6H8+	355747.75868	9.47219E-4	0.09472
3520.83948	673.81574	81	C6H9+	355747.75868	0.00189	0,18941
3544,29745	397.52578	82	C6H10+	355747.75868	0.00112	0.11174
3564.88534	1452,47816	83	C6H11+	355747.75868	0.00408	0.40829
3586.32475	18785 11295	84	C6H12+	355747 75868	0.0528	5,28046
3607 46349	1112 76444	85	13CC5H12+	355747 75888	0.00313	0.3128
		~	1000011121		0.00010	0.0120







CH4+

C3H7+

C3H8+

2600

1600



C6

TOF	AREA	M/q	ATRIBUTION	SUM_AREAS	AREA / SUM_A	% PIY
410.60939	62318.0947	1	H+	1.23809E6	0.05033	5.03341
572.52289	4554.50874	2	H2+	1.23809E6	0.00368	0.36787
697.76739	1009.23667	3	H3+	1.23809E6	8.15156E-4	0.08152
1424.26672	1213.40463	13	CH+	1.23809E6	9.80062E-4	0.09801
1475.92406	8048.47703	14	CH2+	1.23809E6	0.0065	0.65007
1528.32825	73142.64797	15	CH3+	1.23809E6	0.05908	5.9077
1577.49608	10731.87198	16	CH4+	1.23809E6	0.00867	0.86681
2005.56847	33434.5442	26	C2H2+	1.23809E6	0.027	2.70049
2044.20428	159190.11069	27	C2H3+	1.23809E6	0.12858	12.85772
2081.07398	79987.6074	28	C2H4+	1.23809E6	0.06461	6.46057
2118.04169	63131.27648	29	C2H5+	1.23809E6	0.05099	5.09909
2152.78188	1979.5175	30	C2H6+	1.23809E6	0.0016	0.15988
2385.70224	5314.50296	37	C3H+	1.23809E6	0.00429	0.42925
2420.03078	10704.21651	38	C3H2+	1.23809E6	0.00865	0.86458
2451.73338	94441.098	39	C3H3+	1.23809E6	0.07628	7.62797
2482.90566	25920.30024	40	C3H4+	1.23809E6	0.02094	2.09357
2513.80782	157679.62073	41	C3H5+	1.23809E6	0.12736	12.73572
2543.90811	79757.68784	42	C3H6+	1.23809E6	0.06442	6.442
2573.99784	34008.08775	43	C3H7+	1.23809E6	0.02747	2.74682
2000.5758	1166.1163	44	C3H8+	1.23809E6	9.41867E-4	0.09419
2772.64242	4295.17457	50	C4H2+	1.23809E6	0.00347	0.34692
2799.83671	6404.4386	51	C4H3+	1.23809E6	0.00517	0.51728
2827.53862	2761.17507	52	C4H4+	1.23809E6	0.00223	0.22302
2855.16802	13994.29248	53	C4H5+	1.23809E6	0.0113	1.13031
2881.85468	13241.18014	54	C4H6+	1.23809E6	0.01069	1.06948
2908.10623	52178.52817	55	C4H7+	1.23809E6	0.04214	4.21444
2933.85016	120851.15655	56	C4H8+	1.23809E6	0.09761	9.7611
2960.02919	6378.94194	57	C4H9+	1.23809E6	0.00515	0.51522
3109.67404	970.30596	63	C5H3+	1.23809E6	7.83712E-4	0.07837
3160.16331	2540.58519	65	C5H5+	1.23809E6	0.00205	0.2052
3185.18622	882.79497	66	C5H6+	1.23809E6	7.1303E-4	0.0713
3206.78828	5705.51033	67	C5H7+	1.23809E6	0.00461	0.46083
3231.36775	1166.64805	68	C5H8+	1.23809E6	9.42297E-4	0.09423
3255.12367	15636.32383	69	C5H9+	1.23809E6	0.01263	1.26294
3278.43616	1647.2407	70	C5H10+	1.23809E6	0.00133	0.13305
3436.16803	854.38297	77	C6H5+	1.23809E6	6.90082E-4	0.06901
3458.84035	246.20917	78	C6H6+	1.23809E6	1.98862E-4	0.01989
3480.94587	910.57002	79	C6H7+	1.23809E6	7.35464E-4	0.07355
3502.14449	471.4421	80	C6H8+	1.23809E6	3.80782E-4	0.03808
3524.13665	1210.39233	81	C6H9+	1.23809E6	9.77629E-4	0.09776
3546.1288	279.54814	82	C6H10+	1.23809E6	2.2579E-4	0.02258
3566.64726	4536.97958	83	C6H11+	1.23809E6	0.00366	0.36645
3588.60171	68504	84	C6H12+	1.23809E6	0.05533	5.53304
3609.83804	4406.74602	85	13CC5H12+	1.23809E6	0.00356	0.35593









TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_ar	%PIY
199.20951	1	H+	34402.03207	892173.92176	0.03856	3.85598
282.45918	2	H2+	3021.71903	892173.92176	0.00339	0.33869
346.27399	3	H3+	356.77786	892173.92176	3.99897E-4	0.03999
690.33114	12	C+	1381.07553	892173.92176	0.00155	0.1548
718.38816	13	CH+	2026.64782	892173.92176	0.00227	0.22716
746.08841	14	CH2+	6169.00889	892173.92176	0.00691	0.69146
772.82397	15	CH3+	36641.53501	892173.92176	0.04107	4.10699
797.72204	16	CH4+	4068.73178	892173.92176	0.00456	0.45605
976.75654	24	C2+	1405.48473	892173.92176	0.00158	0.15753
998.81582	25	C2H+	6429.83741	892173.92176	0.00721	0.72069
1017.06715	26	C2H2+	36181.07506	892173.92176	0.04055	4.05538
1036.35779	27	C2H3+	124429.35699	892173.92176	0.13947	13.94676
1055.30668	28	C2H4+	35747.99387	892173.92176	0.04007	4.00684
1074.53929	29	C2H5+	28732.97044	892173.92176	0.03221	3.22056
1094.34311	30	C2H6+	3093.99982	892173.92176	0.00347	0.34679
1195.8627	36	C3+	2099.87925	892173.92176	0.00235	0.23537
1212.70061	37	C3H+	11409.86867	892173.92176	0.01279	1.27888
1229.48276	38	C3H2+	20990.45737	892173.92176	0.02353	2.35273
1245.5401	39	C3H3+	102726.97529	892173.92176	0.11514	11.51423
1261.54169	40	C3H4+	19269.78154	892173.92176	0.0216	2.15987
1277.43753	41	C3H5+	128526.33471	892173.92176	0.14406	14.40597
1292.69079	42	C3H6+	33084.29137	892173.92176	0.03708	3.70828
1308.20834	43	C3H7+	13984.59637	892173.92176	0.01567	1.56747
1323.54087	44	C3H8+	1100.80714	892173.92176	0.00123	0.12338
1379.80306	48	C4+	696.56433	892173.92176	7.80749E-4	0.07807
1396.36052	49	C4H+	3205.0178	892173.92176	0.00359	0.35924
1410.27399	50	C4H2+	12621.97081	892173.92176	0.01415	1.41474
1424.18747	51	C4H3+	14337.13272	892173.92176	0.01607	1.60699
1438.14428	52	C4H4+	5557.24113	892173.92176	0.00623	0.62289
1452.05776	53	C4H5+	14947.64335	892173.92176	0.01675	1.67542









TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_are	%PIY
198.86866	1	H+	20146.76989	457387.11575	0.04405	4.40475
281.79848	2	H2+	1806.20064	457387.11575	0.00395	0.3949
344.9421	3	H3+	279.80673	457387.11575	6.1175E-4	0.06118
689.05646	12	C+	738.80914	457387.11575	0.00162	0.16153
718.28574	13	CH+	1018.25064	457387.11575	0.00223	0.22262
746.95171	14	CH2+	3210.76632	457387.11575	0.00702	0.70198
771.79973	15	CH3+	19228.18058	457387.11575	0.04204	4.20392
796.58516	16	CH4+	2268.3292	457387.11575	0.00496	0.49593
977.0172	24	C2+	949.49264	457387.11575	0.00208	0.20759
997.57424	25	C2H+	3076.78934	457387.11575	0.00673	0.67269
1016.49176	26	C2H2+	21645.38013	457387.11575	0.04732	4.7324
1035.67227	27	C2H3+	58085.16361	457387.11575	0.12699	12.69934
1054.755	28	C2H4+	17328.23959	457387.11575	0.03789	3.78853
1073.86081	29	C2H5+	19300.53225	457387.11575	0.0422	4.21974
1093.73828	30	C2H6+	1975.65936	457387.11575	0.00432	0.43194
1196.10368	36	C3+	1504.49335	457387.11575	0.00329	0.32893
1212.02544	37	C3H+	6687.53939	457387.11575	0.01462	1.46212
1228.79619	38	C3H2+	10016.82314	457387.11575	0.0219	2.19001
1244.85544	39	C3H3+	59180.46818	457387.11575	0.12939	12.93881
1260.55601	40	C3H4+	13053.51929	457387.11575	0.02854	2.85393
1276.55062	41	C3H5+	52501.00212	457387.11575	0.11478	11.47846
1291.92734	42	C3H6+	13987.34552	457387.11575	0.03058	3.0581
1307.44081	43	C3H7+	5570.13688	457387.11575	0.01218	1.21782
1322.81572	44	C3H8+	743.94743	457387.11575	0.00163	0.16265
1394.32949	49	C4H+	1427.30218	457387.11575	0.00312	0.31206
1408.88302	50	C4H2+	5469.08316	457387.11575	0.01196	1.19572
1422.69905	51	C4H3+	7252.33024	457387.11575	0.01586	1.5856
1436.60403	52	C4H4+	2720.01851	457387.11575	0.00595	0.59469
1451.63735	53	C4H5+	8248.67057	457387.11575	0.01803	1.80343

Espectro em 284,8 eV















TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_area	%PIY
200.88395	1	H+	1521.56631	15262.71538	0.09969	9.96917
284.76775	2	H2+	129.0266	15262.71538	0.00845	0.84537
345.20608	3	H3+	16.07751	15262.71538	0.00105	0.10534
693.00305	12	C+	44.27063	15262.71538	0.0029	0.29006
721.4765	13	CH+	60.07905	15262.71538	0.00394	0.39363
749.68854	14	CH2+	185.32119	15262.71538	0.01214	1.21421
775.57131	15	CH3+	1298.29387	15262.71538	0.08506	8.50631
799.90393	16	CH4+	191.68334	15262.71538	0.01256	1.25589
998.94366	25	C2H+	244.6483	15262.71538	0.01603	1.60291
1020.07042	26	C2H2+	1134.9097	15262.71538	0.07438	7.43583
1039.90077	27	C2H3+	2839.79749	15262.71538	0.18606	18.60611
1059.73111	28	C2H4+	638.94235	15262.71538	0.04186	4.1863
1077.92894	29	C2H5+	438.07557	15262.71538	0.0287	2.87023
1096.12676	30	C2H6+	144.21491	15262.71538	0.00945	0.94488
1202.09134	36	C3+	59.78643	15262.71538	0.00392	0.39172
1216.17584	37	C3H+	366.31623	15262.71538	0.024	2.40007
1235.70209	38	C3H2+	808.19494	15262.71538	0.05295	5.29522
1249.7866	39	C3H3+	1897.25675	15262.71538	0.12431	12.43066
1265.68502	40	C3H4+	449.01866	15262.71538	0.02942	2.94193
1281.95689	41	C3H5+	870.70205	15262.71538	0.05705	5.70477
1298.54887	42	C3H6+	131.2793	15262.71538	0.0086	0.86013
1401.79703	49	C4H+	78.85408	15262.71538	0.00517	0.51665
1415.27381	50	C4H2+	388.24157	15262.71538	0.02544	2.54373
1429.89916	51	C4H3+	281.94489	15262.71538	0.01847	1.84728
1447.44201	52	C4H4+	24.12722	15262.71538	0.00158	0.15808
1455.45168	53	C4H5+	173.12013	15262.71538	0.01134	1.13427
1469.74692	54	C4H6+	21.11308	15262.71538	0.00138	0.13833
1484.1437	55	C4H7+	82.22409	15262.71538	0.00539	0.53873
1497.44077	56	C4H8+	134.60536	15262.71538	0.00882	0.88192
1510.7008	57	C4H9+	16.30839	15262.71538	0.00107	0.10685
1560.93256	61	C5H+	65.71569	15262.71538	0.00431	0.43056
1586.72328	63	C5H3+	142.95481	15262.71538	0.00937	0.93663
1613.12938	65	C5H5+	106.81819	15262.71538	0.007	0.69986
1637.29207	67	C5H7+	77.72241	15262.71538	0.00509	0.50923
1663.459	69	C5H9+	27.9704	15262.71538	0.00183	0.18326
1822.10935	83	C6H11+	11.13887	15262.71538	7.29809E-4	0.07298
1833.44575	84	C6H12+	142.63074	15262.71538	0.00935	0.9345
1844.28508	85	13CC5H12+	17.7643	15262.71538	0.00116	0.11639





TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_are	%PIY
198.83528	1	H+	74101.52031	899200.64231	0.08241	8.24082
281.7774	2	H2+	6529.7938	899200.64231	0.00726	0.72618
346.23216	3	H3+	781.44529	899200.64231	8.69044E-4	0.0869
689.44957	12	C+	2673.00719	899200.64231	0.00297	0.29726
718.02353	13	CH+	3749.43609	899200.64231	0.00417	0.41697
746.00221	14	CH2+	9343.70239	899200.64231	0.01039	1.03911
772.19501	15	CH3+	47305.24615	899200.64231	0.05261	5.26081
796.73423	16	CH4+	5242.43502	899200.64231	0.00583	0.58301
977.539	24	C2+	3677.23612	899200.64231	0.00409	0.40895
996.79369	25	C2H+	18165.51915	899200.64231	0.0202	2.02019
1016.69911	26	C2H2+	58048.26889	899200.64231	0.06456	6.45554
1035.5943	27	C2H3+	156013.28214	899200.64231	0.1735	17.35022
1054.68743	28	C2H4+	35163.12087	899200.64231	0.0391	3.91049
1073.71874	29	C2H5+	20697.74418	899200.64231	0.02302	2.30179
1096.70933	30	C2H6+	5231.0356	899200.64231	0.00582	0.58174
1194.08966	36	C3+	6078.58501	899200.64231	0.00676	0.676
1212.08966	37	C3H+	26381.41863	899200.64231	0.02934	2.93387
1229.42251	38	C3H2+	30987.69	899200.64231	0.03446	3.44614
1244.92655	39	C3H3+	132652.93397	899200.64231	0.14752	14.75232
1260.72155	40	C3H4+	21179.90385	899200.64231	0.02355	2.35541
1276.79179	41	C3H5+	57165.24288	899200.64231	0.06357	6.35734
1292.32585	42	C3H6+	13254.4593	899200.64231	0.01474	1.47403
1307.15051	43	C3H7+	4577.03785	899200.64231	0.00509	0.50901
1321.38063	44	C3H8+	757.92348	899200.64231	8.42886E-4	0.08429
1380.36439	48	C4+	2751.43939	899200.64231	0.00306	0.30599
1394.55601	49	C4H+	7524.49379	899200.64231	0.00837	0.8368
1409.43869	50	C4H2+	30966.2945	899200.64231	0.03444	3.44376
1423.39889	51	C4H3+	24609.93603	899200.64231	0.02737	2.73687
1437.0734	52	C4H4+	10500.75154	899200.64231	0.01168	1.16779
1451.72467	53	C4H5+	11648.49541	899200.64231	0.01295	1.29543



j40 1560 1580 1600 1620 1640 1660 1680

C4+

C4H9+

i0 1380 1400 1420 1440 1460 1480 1500 1520



TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_are	%PIY
198.30176	1	H+	31961.63808	347709.41302	0.09192	9.19205
282.3598	2	H2+	2508.64511	347709.41302	0.00721	0.72148
346.1359	3	H3+	182.33717	347709.41302	5.24395E-4	0.05244
689.27878	12	C+	1513.76273	347709.41302	0.00435	0.43535
719.69213	13	CH+	1961.1046	347709.41302	0.00564	0.56401
746.04525	14	CH2+	5010.16262	347709.41302	0.01441	1.44091
771.9863	15	CH3+	28499.66327	347709.41302	0.08196	8.1964
796.25917	16	CH4+	3971.01287	347709.41302	0.01142	1.14205
977.214	24	C2+	1179.77505	347709.41302	0.00339	0.3393
999.96735	25	C2H+	5380.35011	347709.41302	0.01547	1.54737
1016.74369	26	C2H2+	28979.88079	347709.41302	0.08335	8.33451
1035.89725	27	C2H3+	61989.49252	347709.41302	0.17828	17.82796
1055.05081	28	C2H4+	16556.38727	347709.41302	0.04762	4.76156
1074.20437	29	C2H5+	7240.80806	347709.41302	0.02082	2.08243
1095.73515	30	C2H6+	1396.00117	347709.41302	0.00401	0.40149
1195.94483	36	C3+	2918.21371	347709.41302	0.00839	0.83927
1212.01675	37	C3H+	9398.5424	347709.41302	0.02703	2.70299
1228.83609	38	C3H2+	12023.90557	347709.41302	0.03458	3.45803
1245.06748	39	C3H3+	44479.83032	347709.41302	0.12792	12.79224
1260.56875	40	C3H4+	6228.38604	347709.41302	0.01791	1.79126
1276.46726	41	C3H5+	21409.97568	347709.41302	0.06157	6.15743
1292.36577	42	C3H6+	3893.09275	347709.41302	0.0112	1.11964
1306.52639	43	C3H7+	1542.25377	347709.41302	0.00444	0.44355
1321.84561	44	C3H8+	499.34257	347709.41302	0.00144	0.14361
1379.82537	48	C4+	764.58697	347709.41302	0.0022	0.21989
1394.23543	49	C4H+	2408.42364	347709.41302	0.00693	0.69265
1409.47658	50	C4H2+	9015.09921	347709.41302	0.02593	2.59271
1424.05835	51	C4H3+	7793.44074	347709.41302	0.02241	2.24137
1436.98199	52	C4H4+	1838.98125	347709.41302	0.00529	0.52888
1451.56375	53	C4H5+	4324.32458	347709.41302	0.01244	1.24366

Espectro em 301 eV





M/q

TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_area	%PIY
199.13011	1	H+	55152.63383	582755.06315	0.09464	9.46412
282.56712	2	H2+	4305.98726	582755.06315	0.00739	0.7389
346.09228	3	H3+	636.83207	582755.06315	0.00109	0.10928
690.4789	12	C+	1695.58589	582755.06315	0.00291	0.29096
718.99943	13	CH+	2484.71237	582755.06315	0.00426	0.42637
746.23277	14	CH2+	7129.57954	582755.06315	0.01223	1.22343
772,91638	15	CH3+	45177.21745	582755.06315	0.07752	7,75235
799.85763	16	CH4+	5166.04297	582755.06315	0.00886	0.88649
979,90177	24	C2+	2948,90676	582755.06315	0.00506	0.50603
997 33234	25	C2H+	6951 04617	582755 06315	0.01193	1 19279
1017,20389	26	C2H2+	49440,13493	582755.06315	0.08484	8,48386
1036,9959	27	C2H3+	102038,56604	582755.06315	0.1751	17,50968
1056 06448	28	C2H4+	24613 21194	582755 06315	0 04224	4 22359
1074 69634	29	C2H5+	14725 57577	582755 06315	0.02527	2 52689
1105 14298	30	C2H6+	3890 01394	582755 06315	0.00668	0.66752
1195 33723	36	C3+	4099 93199	582755 06315	0.00704	0 70354
1213 08008	37	C3H+	14141 62732	582755.06315	0.02427	2 42668
1230 27629	38	C3H2+	17820 10587	582755.06315	0.02427	3 05701
12/6 27671	30	C3H3+	82804 10040	582755.06315	0.03030	1/ 20000
1240.27071	40	031131	0246 96066	592755.06215	0.14203	1 60201
1272.25406	40	0314+	20064 25627	502755.00315	0.01004	6 70227
1270.33490	41	03H3+	6/16 20016	502755.00315	0.00703	1 10112
1293.17332	42	02074	2400 5607	502755.00315	0.00101	0.42975
1306.61230	40	03877	2490.0007	562755.00315	0.00429	0.42070
1000.0744	44	02110	254 72205	500755 06045	6.025605.4	0.06026
1022.0744	44		301.73300	502755.00315	0.03009E-4	0.00030
1302.30301	40	044	4410 47756	502755.00315	0.00207	0.20740
1397.24	49		4419.47730	502755.00315	0.00736	0.70030
1411.00710	50	04H2+	13962.97000	562755.06315	0.02399	2.39940
1423.22004	50	04037	14109.20007	502755.00315	0.0243	2.42971
1437.9409	52		2230.94373	502755.00315	0.00364	0.30300
1402.49207	53	C4HJ+	1690.1203	502755.00315	0.01300	0.05074
1407.04403	54		2462.05540	502755.00315	0.00239	0.20071
1479.70009	50	C4H7+	5402.90049	562755.06315	0.00094	0.09424
1493.02829	50	C4H8+	5093.48002	582755.06315	0.00874	0.87403
1000.24030	57	C4H9+	076,40660	582755.06315	8.7218E-4	0.08722
1040.69767	61	0511	210.42002	562755.06315	4./4344E-4	0.04743
1007.0020	01	COH+	2190.10402	582755.06315	0.00376	0.37583
15/0./4/50	02	COH2+	1198.92410	582755.00315	0.00206	0.20573
1082.80307	03	COH3+	1202 00626	562755.06315	0.01001	0.72054
1609.00019	67		4303.89030	582755.06315	0.00739	0.73854
1033.90287	07	C5H7+	2000.41188	582755.00315	0.0044	0.44022
1008.08234	72	COH9+	913.00078	582755.06315	0.00107	0.10070
1705.03882	73	C0H+	390.97827	582755.06315	0.70914E-4	0.06709
1717.23894	/4	C0H2+	803./2208	582755.06315	0.00148	0.14821
1728.42229	/5	C6H3+	229.43/18	562755.06315	3.93/11E-4	0.03937
1738.83394	/6	COH4+	20.31/53	082700.00315	8.03442E-5	0.00863
1/51.205/5	11	C0H5+	350.72286	582755.00315	0.01830E-4	0.06018
1773.50298	/9	C0H/+	09.24389	582755.06315	1.18822E-4	0.01188
1818.16691	83	C0H11+	335.14813	582755.06315	5./511E-4	0.05751
1828.98773	84	C0H12+	4987.48256	582755.06315	0.00856	0.85585
1839.97791	85	13CC5H12+	392.80438	582755.06315	6./404/E-4	0.0674
1850.25825	86	13C2C4H12+	77.06485	082700.06315	1.32242E-4	0.01322









TOF	M/q	Atribution	Area	Sum_area	Area/Sum_area	%PIY
199.192	1	H+	4682.09142	50473.92881	0.09276	9.27626
282.46463	2	H2+	320.47985	50473.92881	0.00635	0.63494
345.13756	3	H3+	42.51818	50473.92881	8.42379E-4	0.08424
691.45133	12	C+	226.66363	50473.92881	0.00449	0.44907
719.61019	13	CH+	254.98552	50473.92881	0.00505	0.50518
747.04117	14	CH2+	625.74922	50473.92881	0.0124	1.23975
773.28493	15	CH3+	3775.50907	50473.92881	0.0748	7.48012
798.24463	16	CH4+	351.42233	50473.92881	0.00696	0.69625
978.40828	24	C2+	322.3682	50473.92881	0.00639	0.63868
999.28515	25	C2H+	885.50373	50473.92881	0.01754	1.75438
1018.32963	26	C2H2+	4023.4177	50473.92881	0.07971	7.97128
1038.19646	27	C2H3+	8106.28589	50473.92881	0.1606	16.06034
1056.49996	28	C2H4+	1980.93957	50473.92881	0.03925	3.92468
1075.2183	29	C2H5+	1063.63281	50473.92881	0.02107	2.10729
1093.83341	30	C2H6+	210.14891	50473.92881	0.00416	0.41635
1198.40611	36	C3+	481.73893	50473.92881	0.00954	0.95443
1215.03205	37	C3H+	1697.61138	50473.92881	0.03363	3.36334
1231.11897	38	C3H2+	2098.71281	50473.92881	0.04158	4.15801
1248.21094	39	C3H3+	6312.29407	50473.92881	0.12506	12.50605
1263.40625	40	C3H4+	1027.44152	50473.92881	0.02036	2.03559
1280.00684	41	C3H5+	2635.48208	50473.92881	0.05221	5.22147
1294.29208	42	C3H6+	596.39857	50473.92881	0.01182	1.1816
1310.03374	43	C3H7+	358.95504	50473.92881	0.00711	0.71117
1324.69279	44	C3H8+	77.00297	50473.92881	0.00153	0.15256
1383.85143	48	C4+	207.3831	50473.92881	0.00411	0.41087
1398.06363	49	C4H+	384.39545	50473.92881	0.00762	0.76157
1412.11047	50	C4H2+	1/08.5895	50473.92881	0.03385	3.38509
1426.08175	51	C4H3+	1170.16733	50473.92881	0.02318	2.31836
1440.0078	52	C4H4+	580.50568	50473.92881	0.0115	1.15011
1454.34079	53	C4H5+	452.61766	50473.92881	0.00897	0.89674
1467.09127	54	C4H6+	169.16998	50473.92881	0.00335	0.33516
1481.83119	55	C4H7+	312.91721	50473.92881	0.0062	0.61996
1495.838	56	C4H8+	491.0002	50473.92881	0.00973	0.97278
1508.14601	5/	C4H9+	/3.63885	50473.92881	0.00146	0.14589
1563.18485	61	C5H+	412.86922	50473.92881	0.00818	0.81/99
1585.95083	63	C5H3+	/63.4631	50473.92881	0.01513	1.51259
1609.75892	65	C5H5+	444.14161	50473.92881	0.0088	0.87994
1634.08805	67	C5H7+	227.09668	50473.92881	0.0045	0.44993
1660.02043	69	C5H9+	113.8898	50473.92881	0.00226	0.22564
1/08.41941	73	C6H+	99.81403	50473.92881	0.00198	0.19775
1/19./1946	/4	C6H2+	134.92745	50473.92881	0.00267	0.26732
1729.19604	/5	C6H3+	39.36027	50473.92881	7.79814E-4	0.07798
1/54.36559	//	C6H5+	41.90352	50473.92881	8.30201E-4	0.08302
1//4.0647	/9	C6H/+	30.26329	50473.92881	5.99583E-4	0.05996
1821.29007	83	C6H11+	51.55266	50473.92881	0.00102	0.10214
1832.51/43	84	42005U40	307.21148	50473.92881	0.00609	0.60865
1843.38794	85	13CC5H12+	56.92017	50473.92881	0.00113	0.112//
1852.08984	86	130204H12+	42.(((1)	50473.92881	8.4/51E-4	0.08475


Anexo 2



Distribuição da razão m/q meia por grupos, em função da energía dos fótons no UV

Distribuição da razão m/q meia por grupos, em função da energía dos fótons nos Raios-X moles



Anexo 3

	Áreas das coincidências simples de alguns íons representativos em função da energia									
Ion\Energia (eV)	307	301	300	288	285	200	146	100	80	50
H^+	4682	55153	31962	74102	1522	20147	34402	62318	16569	10300
CH ₃ ⁺	3776	45177	28500	47305	1298	19228	36642	73143	20886	14737
$C_{2}H_{3}^{+}$	8106	102039	61989	20698	2840	58085	124429	159190	38910	26614
C ₃ H ₅ +	2635	39064	21410	57165	871	52501	128526	157680	58373	37933
$C_{3}G_{6}^{+}$	596	6417	3893	13254	131	13987	33084	79758	58373	11683
$C_4H_8^+$	491	5093	3372	13048	135	27456	48769	120851	39746	24517
$C_5H_9^+$	114	914	360	1948	28	3760	8329	15636	3773	4069
$C_6H_{11}^+$	52	335	248	1361	11	1641	3387	4537	1452	1267

	Áreas das coincidências duplas do H ⁺ com os íons que apresentam maior intensidade no espectro PEPICO									
Ion\Energia (eV)	307	301	300	288	285	200	146	100	80	50
CH ₃ ⁺	27	951	414	635	28	277	513	771	185	80
$C_2H_3^+$	7	274	148	201	3	88	199	158	47	35
C ₃ H ₅ +	1	31	10	33	0	19	39	19	5	8
$C_3G_6^+$	0	8	1	9	1	4	4	20	3	2
$C_4H_8^+$	0	3	2	3	0	2	2	4	4	0
C ₅ H ₉ ⁺	0	0	0	2	0	0	1	2	2	2