ARTÍCULO ORIGINAL / ORIGINAL ARTICLE

Estudio comparativo de disociación de iones moleculares inducida por absorción secuencial de fotones infrarrojos

Comparative study of the dissociation of molecular ions promoted by sequential absorption of infrared photons

> Tatiana Giroldo¹, José M. Riveros¹ ¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil. Autor de correspondencia: tgiroldo@gmail.com DOI: https://doi.org/10.32480/rscp.2018-23-1.35-56 Recibido: 07/03/2018 Aceptado: 21/04/2018

Resumen:La disociación de iones moleculares de acetofenonas sustituidas inducidas por absorción multifotónica secuencial de fotones infrarrojos ha sido estudiada en un espectrómetro de resonancia ciclotrónica de iones por transformada de Fourier con el objetivo de obtener datos termoquímicos. Dos métodos diferentes se han usado para este fin: 1) la radiación emitida por un filamento de tungsteno incandescente situado en la propia celda del espectrómetro, y 2) un láser continuo de CO₂. En el primer caso, es posible obtener una pseudo energía de activación a partir de los valores de la constante de disociación en función de la temperatura. En el segundo caso, el estudio de la constante de disociación en función de la intensidad de la radiación del láser ofrece una alternativa para obtener la energía de activación. El uso de una ecuación cinética maestra se ha utilizado para obtener valores aproximados de las energías de disociación y se discuten las limitaciones de los métodos.

Palabras clave: iones moleculares: disociación: activación multifotónica

Abstract: The dissociation of gas-phase substituted acetophenone molecular ions promoted by infrared multiphoton excitation has been studied by Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to obtain thermochemical data. Two methods have been explored: 1) sequential photon absorption of the radiation emitted by hot tungsten filament, and 2) a CW CO2 laser. In the first case, pseudo activation energies were obtained from Arrhenius-type plots of the dissociation constant as a function of temperature. In the second method, the dissociation constant as a function of laser intensity provides an alternative way to establish the activation energies. Master equation calculations have been used to estimate the dissociation energies and the limitations of the methods are discussed. Keywords: molecular ions; dissociation; multiphoton excitation.

1.- INTRODUCCIÓN

La espectrometría de masas (EM) es una técnica poderosa de análisis químico que ha tenido un enorme desarrollo en los últimos 30 años Sus aplicaciones actuales abarcan vastas áreas de ciencia y tecnología. El principio básico de la espectrometría de masas consiste en la separación y medida de iones, em fase gaseosa, conforme su relación masa/carga (m/z). La medida de la relación m/z de iones formados por ionización de un



Este es un artículo publicado en acceso abierto bajo Licencia Creative Commons.

compuesto químico permite identificar la composición química de la substancia. Las nuevas fuentes de ionización y tipos de espectrómetros de masas han ampliado el alcance de la espectrometría de masas para el estudio de compuestos en cualquier estado físico, así como para compuestos de alta masa molecular como proteínas y polímeros (1) Además de su utilidad analítica, la espectrometría de masas ha proporcionado históricamente la posibilidad de obtener directa o indirectamente datos termoquímicos sobre iones (positivos y negativos) y radicales libres en fase gaseosa. Pueden se citar como ejemplos de interés químico, entre otros, la energía de enlaces químicos, la energía asociada a puentes de hidrógeno, y la acidez o basicidad en fase gaseosa de substancias químicas (acidez o basicidad intrínseca). Son diversos los métodos que pueden ser utilizados para esta finalidad, pero el método más apropiado depende del dato pretendido y del sistema (2, 3). Para iones y radicales libres sencillos (pocos átomos), algunas de estas propiedades constan de base de datos confiables que comparan también resultados obtenidos por métodos diferentes (4). Sin embargo, existen todavía casos para los cuales métodos alternativos, o abordajes diferentes, pueden ser necesarios porque no existen datos confiables. Esta situación también permanece para cálculos teóricos ab initio de alto nivel de la termoquímica de iones radicales y de energías de disociación que pueden resultar en valores bastante diferentes (5, 6).

La fragmentación de un ión radical molecular (M⁺) en un ión de masa menor (F⁺) y un radical neutro (N⁻), ecuación (1), es un proceso común en espectrometría de masas y constituye una herramienta fundamental para la identificación de una substancia.

$$M^{+} \rightarrow F^{+} + N.$$

La termoquímica del proceso [1] es importante para entender el mecanismo de la fragmentación y sirve para determinar el calor de formación del ion F^+ o del radical N Medidas tradicionales de energías de aparecimiento (AE) del ion F^+ , sea a partir de experimentos por bombardeo electrónico o por fotoionización, resultan con frecuencia en valores poco exactos por la dificultad en establecer correctamente el umbral de energía para el proceso [1].

La fragmentación de un ión molecular, M⁺, puede ser inducida por excitación vibracional resultante de la absorción sucesiva de fotones infrarrojos usando un láser infrarrojo o radiación de cuerpo negro a temperaturas elevadas. En principio, es posible extraer la energía de activación y la termoquímica de la fragmentación inducida por estos métodos, aunque existen todavía limitaciones teóricas y experimentales. En este trabajo se investiga el uso de algunos de estos métodos para el estudio de varios compuestos orgánicos.

Aspectos generales sobre excitación multifotónica de iones en fase gaseosa.

A) Excitación con láser infrarrojo.

Iones en fase gaseosa atrapados en "jaulas" electromagnéticas a presiones bajas (alto o ultra alto vacío) son capaces de absorber sucesivos fotones infrarrojos hasta llegar al límite de disociación. Este fenómeno (IRMPD) puede ser estudiado tanto en espectrómetros de masas por Transformada de Fourier como también en las llamadas trampas de iones (ion traps) cuando acoplados a un láser infrarrojo de CO₂ cuyas bandas principales de emisión se

localizan alrededor de 9,6 y 10,6 µm (1041 cm⁻¹ o 943 cm⁻¹ en las unidades usadas en espectroscopia vibracional). La técnica de IRMPD es considerada una técnica de disociación suave y es ampliamente utilizada para fines analíticos en análisis de biomoléculas (7, 8). Las condiciones para observar procesos de IRMPD pueden ser resumidas en los siguiente puntos básicos: 1) existencia de una banda vibracional (intensa de preferencia) en los iones que coincide con la frecuencia del láser de CO₂; 2) mecanismo favorable para la redistribución intramolecular de energía vibracional (IVR) de manera que la energía vibracional adquirida en un modo vibracional se dispersa rápidamente para otros modos vibracionales; 3) presiones suficientemente bajas de manera que la excitación vibracional no se relaja por colisiones; 4) energías de disociación inferiores a 200 kJ mol⁻¹. Reunida estas condiciones, la disociación ocurre en pocos segundos con el uso de un láser continuo con potencia inferior a 10 W.

Un modelo para la cinética de fotodisociación inducida por IRMPD fue propuesta en 1991 por Dunbar (9). En este modelo, el efecto de la excitación multifotónica puede ser representado como una elevación de la temperatura vibracional media de los iones, típicamente 400 K \leq T_{vib, rot} \leq 600 K. En el estado estacionario, la distribución de energía puede ser representada como una distribución semejante a una distribución de Boltzmann pero la distribución se corta a energías superiores a la energía de disociación. Este modelo, con una serie de aproximaciones sobre el comportamiento de los procesos de relajación vibracional, lleva a la conclusión de que es posible obtener la energía de activación ($E_{a, \, láser}$) de la disociación unimolecular a partir de medidas de la constante de disociación (k_{dis}) en función de la intensidad del láser ($I_{láser}$), ecuación [2].

$$E_{a,l\'{a}ser} = qhv \frac{d(lnk_{dis})}{d(lnl_{l\'{a}ser})}$$
 [2]

En esta ecuación, q corresponde a la función de partición del modo vibracional excitado pelo láser, h = la constante de Planck, e v = frecuencia del láser.

Los primeros trabajos mostraron que el modelo físico es correcto en líneas generales pero los resultados cuantitativos usando la ecuación (2) no fueron satisfactorios (10, 11). Este modelo térmico fue posteriormente ampliado para el caso de iones de masa molecular elevada (biomoléculas) (12, 13) y fue propuesto una ecuación modificada, ecuación (3), en la cual s es un parámetro empírico ajustable que sería constante para un grupo de iones químicamente semejantes.

Los resultados usando esta modificación están de acuerdo con valores obtenidos por otros métodos experimentales pero la aplicación cuantitativa de esta metodología ha sido poco utilizada (14-16).

En resumen, la técnica de IRMPD constituye una herramienta poderosa y muy valiosa en espectrometría de masas para provocar la fragmentación de iones y permitir la identificación de la estructura de iones. Sin embargo, la utilidad de IRMPD como método cuantitativo para fines termoquímicos es todavía discutible.

B) Excitación por radiación de cuerpo negro.

A mediados de los años 90 surgieron las primeras observaciones de disociación de iones, atrapados en celdas usadas en espectrometría de masas por transformada de Fourier, por radiación a temperatura ambiente (17, 19). Esta disociación fue interpretada como siendo consecuencia de la absorción de la radiación de cuerpo negro emitida a la temperatura de la celda conforme la ecuación de Planck [4] para la densidad de energía, ρ , en función de la frecuencia (ν) y la temperatura (T).

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{s^{h\nu/kT} - 1} \right)$$
 [4]

En la ecuación [4], *h* representa la constante de Planck, *c* la velocidad de la luz, e *k* la constante de Boltzmann. Es fácil verificar que, a temperaturas entre 300 K y 600 K, el máximo de emisión de radiación de cuerpo negro se sitúa en la región infrarroja del espectro electromagnético y coincide con la región de las frecuencias vibracionales de moléculas. Este tipo de disociación, denominado BIRD (Blackbody infrared radiative dissociation) en inglés, ha sido extensamente discutido en un artículo de revisión de Dunbar (20).

En la disociación inducida por radiación de cuerpo negro se supone que los iones entran en equilibrio térmico con la temperatura de la radiación y en este caso la absorción del primer fotón puede ocurrir en cualquier modo vibracional cuja frecuencia coincide con una de las frecuencias de la radiación de cuerpo negro. Sin embargo, el proceso es un proceso multifotónico porque los iones necesitan ser activados hasta su umbral de disociación. Para iones con pocos átomos (< 30), se considera que la disociación unimolecular ocurre rápidamente comparada con la velocidad de absorción de los fotones sucesivos provocada por esta radiación, y la energía de activación de la reacción se puede obtener a partir de medidas de la constante de disociación en función de la temperatura de la radiación.



En principio, la energía de disociación puede ser obtenida a partir de la energía de activación por medio de una corrección bastante sencilla para iones con pocos átomos. Para sistemas mayores, es necesario utilizar un procedimiento teórico más complejo que incorpora el hecho de que la disociación es la etapa determinante (21).

Aunque esta metodología es sumamente interesante pocos casos han sido estudiados para iones de masa molecular pequeña (18,22) y su mayor aplicación ha sido para el estudio de

agregados iónicos (cluster ions) (23, 25) y de biomoléculas (26-28). Estos experimentos tienen el gran inconveniente y la dificultad de tener que variar la temperatura de la celda del espectrómetro en un intervalo significativo. Nuevos diseños para las celdas han sido propuestos que permiten trabajar a bajas temperaturas (29).

En este trabajo, un método diferente será discutido para realizar este tipo de experimento en el cual se usa un filamento de tungsteno como fuente de alta temperatura de radiación cuasicuerpo negro.

2.- MÉTODO EXPERIMENTAL

Los estudios de disociación de iones moleculares fueron realizados en un espectrómetro de resonancia ciclotrónica de iones por transformada de Fourier construido en el propio laboratorio (30) y modificado extensamente en los últimos 15 años de acuerdo con las necesidades del experimento. Los fundamentos de este tipo de espectrometría (llamada también de espectrometría de masas por transformada de Fourier o FTMS) son bien conocidos y sus fundamentos pueden ser encontrados en la literatura (31,32).

Para los experimentos de este trabajo se usó una celda cúbica (longitud de las aristas = 2,5 cm) (33), construida de placas de cobre de alta pureza, con aberturas que permiten irradiar los iones, o con un láser que atraviesa la celda, o con la radiación emitida por un filamento de tungsteno incandescente, como ilustrado en la (Figura 1). Esta celda, fija a la cámara de alto vacío por barras de cerámica, está conectada a la base de la cámara de vacío. La cámara de alto vacío que contiene la celda está situada entre los polos de un electroimán cuyo campo magnético máximo es de 1,43 Tesla. Los experimentos fueron realizados a un campo magnético fijo de 1,0 Tesla, orientado en paralelo al haz de electrones, para disminuir los efectos colaterales del campo magnético con los instrumentos electrónicos de control.

La disociación multifotónica por láser fue estudiada con un láser continuo de CO₂ (LaserTech Group, modelo LTG250 626G) sintonizable sobre 80 longitudes de ondas diferentes correspondientes a diversas transiciones vibracionales-rotacionales de las bandas de 9,6 µm y de 10,6µm del láser de CO₂. La longitud de onda de la radiación fue determinada con un analizador de espectro de láser de CO₂ (Optical Engineering Inc., modelo 16A) y la potencia do laser medida con un medidor de potencia (Spectra-Physics, modelo 407A) colocado en la parte externa de la cámara de alto vacío y del lado opuesto a la entrada del haz del láser (ver Figura 1). El diámetro del haz del láser en la salida del láser es de 4,5 mm. Estudios en función de la potencia del láser fueron realizados atenuando el haz con un número variable de discos de espesura variable de NaCl instalados en una caja cerrada con circulación de nitrógeno. Este método tiene la ventaja de ser rápido y de mantener el láser operando en el mismo modo de operación, tamaño y formato del haz.

La secuencia de pulsos del experimento, ilustrada en la (Figura 2), así como la adquisición de los datos, la conversión analógica-digital y la transformada de Fourier de la señal digitalizada fueron controladas por una unidad Omega 3 de IonSpec (Irvine, CA).



Figura 1: Celda del espectrómetro usada para estos experimentos

El ciclo representado en la (Figura 2) consiste de las siguientes etapas: 1) Un pulso de ~5ms invierte la polaridad de la tensión en una de las placas de aprisionamiento (perpendicular al campo magnético) de la celda para neutralizar cualquier partícula con carga eléctrica; 2) Un pulso de corriente (~300ms) se aplica en el filamento de Re sobre el cual se mantiene un voltaje de -10 a -20 V. Los electrones emitidos por este filamento ionizan el compuesto químico y la operación pulsada evita que la luz emitida por este filamento produzca algún tipo de disociación después de la ionización; 3) Los iones son atrapados en la celda durante decenas, o centenas, de milisegundos por la combinación del campo magnético homogéneo y del campo eléctrico ejercido por las placas laterales de la celda (perpendiculares al campo magnético) en las cuales se aplica típicamente un voltaje de 1,2 V. Durante la etapa de termalización, los iones se mantienen en un movimiento circular (ciclotrónico) en un plano perpendicular al campo magnético y con frecuencias ciclotrónicas proporcionales a sus relaciones m/z. Durante esta etapa, los iones pierdan el exceso de energía, adquirida en el proceso de ionización, por colisiones con moléculas neutras; 4) Iones de una determinada relación m_i/z_i son específicamente seleccionados dentro de la celda expulsando todos los otros iones con relaciones diferentes de m_i/z_i por medio de pulsos de radiofrecuencia sintonizados en las frecuencias ciclotrónicas de estos iones; 5) Um pulso dispara la abertura de un obturador piezoeléctrico que permite la llegada del haz del láser a la celda y el tiempo de abertura del obturador se puede variar entre algunos milisegundos hasta varios segundos; 6) Finalmente un pulso de radiofrecuencia (~300 µs) es usado para detectar simultáneamente todos los iones presentes en la celda. Este ciclo es repetido varias veces (~50) antes de efectuar la transformada de Fourier para aumentar la relación señal/ruido. La variación de la abundancia de los iones en función del tiempo de abertura del láser permite obtener la cinética de la disociación.



Figura 2: Representación temporal de los experimentos realizados por espectrometría de masas por resonancia ciclotrónica de iones por transformada de Fourier

El otro conjunto de experimentos usa como fuente de radiación infrarroja el filamento de tungsteno incandescente conforme ilustrado en la (Figura 1). La temperatura del filamento puede ser obtenida midiendo la corriente aplicada sobre el filamento de acuerdo con el procedimiento relatado anteriormente (34). La radiación emitida por este filamento puede ser definida como la de un cuerpo "gris" porque tiene la misma distribución que la radiación de un cuerpo negro, pero corresponde a la distribución de un cuerpo negro a una temperatura menor (14%) (35, 36). Medidas directas de la temperatura del filamento usando un pirómetro óptico digital no tuvieron buenos resultados por la geometría de la cámara de vacío.

El ciclo de eventos para los experimentos con radiación de cuerpo negro es parecido al ilustrado en la (Figura 2) con dos cambios importantes: 1) el filamento de tungsteno se mantiene incandescente durante todo el ciclo; 2) no se usa el láser de CO₂ en este caso. Nuevamente, la variación de la abundancia de los iones en función del tiempo entre el pulso de selección de iones y el pulso de detección permite obtener la cinética de la disociación provocada por la radiación del filamento.

Todas las substancias químicas fueron adquiridas de la Aldrich (USA) con pureza superior a 98%. Los espectros de masas no mostraron ninguna impureza. Los iones moleculares fueron formados en la celda del espectrómetro por bombardeo de electrones de 11 eV de energía para evitar la formación de fragmentos iónicos. Los experimentos fueron realizados a presiones nominales típicas de $(1,5\pm0,5)\times10^{-8}$ mbar, medidas por una válvula de ionización situada entre la cámara de alto vacío y la bomba turbo-molecular. Considerando la diferencia de sensibilidad de válvulas de ionización con compuestos químicos y la posición de la válvula en este espectrómetro (necesaria para alejarla del campo magnético), la presión real puede ser bastante diferente.

Cálculos teóricos para estimar las frecuencias vibracionales de los iones, así como las probabilidades de transiciones vibracionales, coeficientes de Einstein y energías de disociación fueron realizados con el conjunto de programas Gaussian (37) y sus actualizaciones sucesivas 03 y 09. Las estructuras de los neutros fueron optimizadas al nivel HF/6-31G(d) y la de los iones radicales o radicales neutros al nivel restricto para capas abiertas ROHF/6-31G(d). A partir de estas estructuras, las energías fueron calculadas al nivel MP2/6-31G(d) y ROMP2/6-31G(d). Las frecuencias vibracionales fueron corregidas por un factor de 0,89 para obtener concordancia con valores experimentales.

3.- RESULTADOS

Nuestro trabajo se concentró principalmente en el estudio de iones moleculares sencillos para los cuales apenas una fragmentación ocurre por disociación inducida por radiación láser o por la radiación emitida por un filamento de tungsteno incandescente a temperaturas superiores a 1000 K. Los sistemas estudiados fueron acetofenonas (6)

y ejemplos estudiados anteriormente.

$$H_3C$$
 CH_3
 m/z 134
 m/z 134
 m/z 134
 C_7H_8
 C_7H_8
 CH_3
 C

El primer caso se refiere a una serie de acetofenonas sustituidas con X = H, *orto*-CH₃, *meta*-CH₃, *orto*-Cl, *para*-CH₃). Un proceso típico de disociación provocado por la radiación del filamento de tungsteno está ilustrado en la (Figura 3). En la (Figura 3ª) (parte superior) tenemos el espectro de masas obtenido en nuestro espectrómetro a una presión nominal de 6,55x10-9 mbar resultante de la ionización de la *para*-metilacetofenona por bombardeo electrónico seguida de la selección específica del ion molecular (*m/z* 134) usando el procedimiento ilustrado en la Figura 2. (La Figura 3b) corresponde al espectro de masas obtenido después de 560 milisegundos de aprisionamiento de iones moleculares de *para*-metilacetofenona sobre la influencia de la radiación emitida por el filamento de tungsteno. En este espectro se observa claramente la disociación de más del 80% del ión molecular y formación de un ión fragmento de *m/z* 119 por pérdida de un grupo CH₃. En la (Figura 3ª), el ión de *m/z* nominal 135 corresponde a la abundancia natural del ión molecular ¹³Cl²C₈H₁₀O⁺. En la (Figura 3b), el ion con *m/z* nominal 135 corresponde principalmente a *para*-metilacetofenona protonada, producto de la reacción entre el isómero enólico del ión

molecular de *para*-metilacetofenona con el substrato neutro. Esta isomerización parcial de la forma cetónica para la forma enólica del ión moleular ha sido objeto de un estudio detallado para el caso de acetofenona (38).

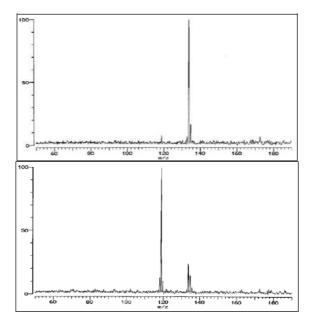


Figura 3: (a) Espectro de masas de *para*-metilacetofenona (después del aislamiento selectivo del ión molecular (m/z = 134). (b) Espectro de masas obtenido después de 560 ms de aprisionamiento de los iones en la celda del espectrómetro bajo la influencia del filamento de tungsteno.

Espectros obtenidos sucesivamente a tiempos variables de aprisionamiento de iones y sobre exposición a la radiación del filamento, o del láser de CO₂, permiten obtener la cinética de la reacción de disociación. Un ejemplo de este tipo de cinética puede ser observado en la (Figura 4). El ajuste de la curva de disociación por una curva de decaimiento exponencial permite entonces determinar la constante de disociación.

Las disociaciones son procesos estrictamente unimoleculares en el límite de presión cero y el tratamiento teórico de las disociaciones estudiadas aquí no lleva en consideración explícita el efecto de las colisiones en la distribución de energía durante la irradiación con el láser o con el filamento de tungsteno. El efecto de colisiones entre iones y moléculas neutras está ilustrado en la (Figura 5) en la cual se observa la variación de la constante de disociación medida en función de la presión de un gas inerte como el nitrógeno. El error relativo se debe a la dificultad en mantener constante las presiones relativas de las dos substancias (en este caso *orto*-cloroacetofenona e nitrógeno).

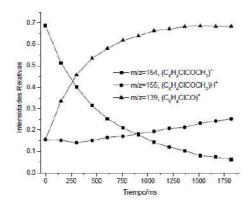


Figura 4: Cinética de disociación del ión molecular de *o*-cloroacetofenona.

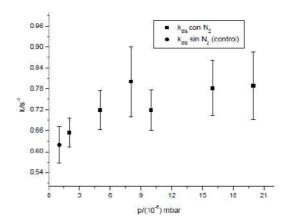


Figura 5: Constante de disociación del ión molecular de *orto*-cloroacetofenona em función de la presión de un gas inerte como nitrógeno.

El aumento de la constante de disociación con la presión de nitrógeno indica que las colisiones son responsables por la repoblación de la parte más energética de la distribución de Boltzmann que desaparece por la reacción de disociación. Este resultado muestra la importancia de obtener las constantes de disociación a la menor presión posible.

La variación de las constantes de disociación con la temperatura corregida del filamento de tungsteno (corregida para la temperatura equivalente a un cuerpo negro) muestra un comportamiento que se asemeja a una relación de Arrhenius, como muestra la (Figura 6) para tres de los casos estudiados aquí.

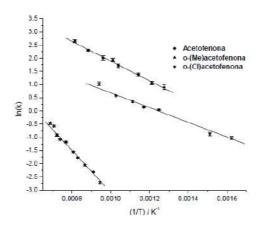


Figura 6: Variación de las constantes de disociación medidas para 3 casos de este trabajo en función del inverso de la temperatura corregida del filamento de tungsteno.

La pendiente de los gráficos semejantes a los de la (Figura 6) nos permiten calcular una "pseudo energía de activación de Arrhenius" para todos los casos estudiados aquí (ver Tabla 1). Esto valores son llamados "pseudo energías de activación de Arrhenius" porque la temperatura efectiva de los iones es muy inferior a la temperatura del filamento, como se explica en la Discusión.

Tabla 1: "Pseudo-energías de activación" obtenidas a partir de gráficos de Arrhenius Ion

Ion Molecular	"Ea "/ kJ mol ⁻¹
Acetofenona	$31,4 \pm 1,0$
para-Cimeno	87 ± 5
orto-Metilacetofenona	66 ± 3
meta-Metilacetofenona	$34,8 \pm 1,5$
para-Metilacetofenona	$31,8 \pm 1,1$
orto-Cloroacetofenona	$23,2 \pm 1,3$

Los datos de la Tabla 1 indican claramente comportamiento diferente para cada una de estas substancias y permiten distinguirlas por la variación de la constante de disociación con la temperatura del filamento. Merece una atención especial el caso del ión molecular de *orto*-metilacetofenona para el cual la pseudo-energía de activación es mucho mayor que para las otras acetofenonas. El aumento de esta energía está de acuerdo con trabajos anteriores (39, 40) que han demostrado la isomerización del ion molecular por una migración de un hidrógeno del grupo metílico de la posición *orto* para el oxígeno carbonílico resultando en

la formación de un ion enólico mucho más más estable que el ion cetónico (ver Figura 7).

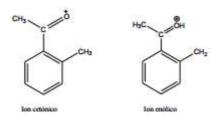


Figura 7: Isómeros del ión molecular de orto-metilacetofenona.

El segundo conjunto de experimentos fue realizado con el láser de CO₂ conforme el procedimiento explicado en la parte de Métodos Experimentales. La disociación inducida por el láser es más rápida como se puede observar en la cinética de la (Figura 8).

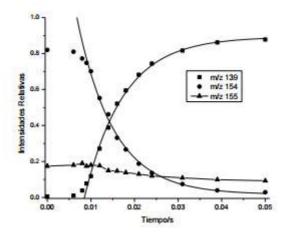


Figura 8: Cinética de disociación del ión molecular de o-cloroacetofenona inducida por el láser de CO_2 operando en la línea de $10,62 \mu m$ a una potencia de 6,3 W.

La (Figura 8) muestra un período de inducción para la cinética de la disociación. Este período de inducción es común en procesos de excitación multifotónica (14,41) y se refiere al tiempo necesario para acumular suficiente energía vibracional, por absorción secuencial de fotones infrarrojos, para vencer la energía de activación. En este caso, se considera apenas la cinética de disociación después del período de inducción.

De acuerdo con las ecuaciones (2) y (3), la energía de activación para la disociación de estos iones moleculares puede ser extraída a partir del estudio de la constante de disociación en función de la intensidad (potencia por unidad de área) de la radiación del láser. Como el área del haz del láser se mantiene constante, la (Figura 9) muestra directamente la variación de la constante de disociación con la potencia del láser para un caso específico.

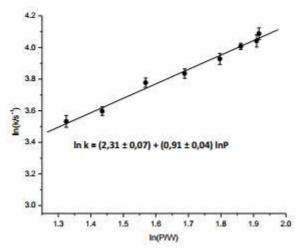


Figura 9: Variación de la constante de disociación del ión molecular de *o*-cloroacetofenona con la potencia del láser de CO₂ operando en la línea de 10,46 μm. Se muestra también el ajuste estadístico de la ecuación de la recta.

En estos experimentos es importante que haya durante la cinética una superposición del haz del láser con el volumen ocupado por los iones aprisionados en la celda ejecutando sus movimientos ciclotrónicos y magnetrónicos. En todos los casos hemos observado 100% de la disociación de iones, lo cual es un dato favorable para obedecer estas condiciones. Sin embargo, debemos destacar que los experimentos individuales de variación de la constante de disociación en función de la potencia siempre fueron realizados en un mismo día. Como el medidor de potencia del láser no se mantiene fijo a la cámara de vacío durante la limpieza nocturna por calentamiento del sistema de vacío, es dificil establecer la misma posición exacta del sensor del medidor a cada día. Esto significa que se observan valores diferentes en días diferentes para las constantes de disociación a una misma potencia nominal del láser. Sin embargo, las pendientes (el valor importante en estos experimentos) de los gráficos se

mantienen iguales.

El mismo procedimiento fue usado para varios de los casos estudiados aquí y los resultados de las pendientes de los gráficos semejantes a la (Figura 9) se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2: Pendiente de los gráficos de $\ln k$ contra $\ln P$ obtenidos en los experimentos con láser de $\text{CO}_{\underline{2}}$.

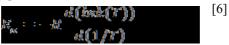
Ión Molecular	Pendiente de $\ln k$ vs $\ln P$	
p-Cimeno	$1,27 \pm 0,09$	
<i>n</i> -Butilbenzeno	$1,04 \pm 0,08$	
o-Metilacetofenona	$1,29 \pm 0,09$	
m-Metilacetofenona	$1,05 \pm 0,07$	
o-Cloroacetofenona	0.91 ± 0.04	

Los resultados relativos obtenidos para las pendientes muestran una tendencia cualitativa semejante a los resultados obtenidos en los experimentos con la disociación inducida por el filamento de tungsteno.

Discusión

Los dos tipos de experimentos descritos en este trabajo permiten en principio obtener la energía de activación para las reacciones promovidas por activación vibracional con uso de radiación infrarroja. Esta energía no es la energía de interés termoquímico que en el caso de una disociación por quiebra de un enlace químico se refiere a la entalpia de disociación a 298 K, o en el caso estricto del valor de la energía de enlace químico sería la entalpía a 0 K. Así es necesario saber el significado de las energías de activación obtenidas por estos métodos y como derivar las energías de disociación.

La energía de activación de Arrhenius de una reacción química es un parámetro empírico definido por la ecuación [6].



Para una reacción unimolecular como las que se consideran aquí, la energía de activación de Arrhenius puede ser interpretada por medio de la ecuación [7] conforme el trabajo clásico de Tolman (42, 43).



En la ecuación [7], $< E_{act}^* >$ representa el promedio ponderado de la energía de los iones activados que reaccionan, y < E > representa el promedio de energía de todos los iones a una determinada temperatura.

Para los iones considerados aquí el número total de modos vibraciones fundamentales varía entre 45 para cloroacetofenonas, a 54 para las metilacetofenonas y 66 para butilbenzeno e cimeno y se puede considerar que los iones se fragmentan rápidamente después de la absorción de ultimo fotón que eleva la energía del ión a un valor mayor que la energía del estado de transición. Para el caso de disociación por radiación de cuerpo negro y para el caso de disociación por láser infrarrojo, Dunbar ha propuesto esquemas de como corregir la energía de activación de Tolman (9,44) para la energía de activación de Arrhenius. En estos trabajos, se considera una distribución vibracional representada por una distribución de Bolzmann truncada por la fracción de iones con energía suficiente para reaccionar, y a partir de allí como obtener energías de disociación aproximadas a partir de estas correcciones.

Para la disociación inducida por el filamento de tungsteno, nuestro grupo ha utilizado la ecuación maestra (45, 46) usando las ecuaciones para absorción y emisión de energía y reacción de las moléculas con energía suficiente para la disociación. Esto puede ser representado por el siguiente conjunto de ecuaciones [8] a [10].

$$M^{+}(i) \rightarrow M^{+}(j)$$
 [8]
 $M^{+}(i) \rightarrow M^{+}(j)$ [9]
 $[M^{+}]^{*}(E) - k(E) \rightarrow F^{+}$ [10]

En estas ecuaciones, $M^+(i)$ representa el ión molecular en estado vibracional i que por absorción de radiación infrarroja puede pasar al estado vibracional j representado por $M^+(j)$. La ecuación (9) lleva en consideración la desactivación por emisión espontanea o por emisión inducida del estado j superior para el estado i inferior, y la ecuación [10] considera la reacción de los iones moleculares con suficiente energía para la disociación en el fragmento F^+ .

Este mecanismo puede ser descrito por un conjunto de ecuaciones diferenciales [11].

$$\frac{dx}{dM_i} :: \sum_{i=1}^{i} M_i M_{ij} R_{ij}^{ij} \ln \left(\mathbf{v}_{ij} \right) \cdot \cdot \cdot \sum_{i=1}^{p} M_i R_{ij} \left(R_{jk} \ln \left(\mathbf{v}_{jk} \right) \cdot \cdot \cdot A_{jk} \right) \cdot \cdot \cdot M_j \mathbb{X} \left(\mathbb{X} \right)$$

$$[11]$$

En la ecuación [11], M_j representa la variación de la población de los iones en el estado cuántico j con el tiempo, M_i la población de iones en el estado cuántico i, $B_{ij} = B_{ji} = el$ coeficiente B de Einstein, $A_{jk} = el$ coeficiente de Einstein para emisión espontanea, $P_{ij} = la$ probabilidad de transición entre el estado i y el estado j, $\rho(\nu_{ij}) = la$ densidad de energía del fotón con frecuencia ν_{ij} conforme la ecuación de Planck y k la constante de disociación para

Giroldo T, Riveros JM. Estudio comparativo de disociación de iones moleculares inducida por absorción secuencial de fotones infrarrojos

la energía E superior a la energía del estado de transición (E*). Lógicamente k =0 para E < E*. Las frecuencias vibracionales de los iones, así como los coeficientes de Einstein fueron obtenidos por cálculos teóricos usando la metodología mencionada anteriormente y considerando la aproximación de oscilador armónico para las vibraciones. La solución de las ecuaciones diferenciales se simplifica reuniendo las frecuencias vibracionales en conjuntos de 50 cm⁻¹ y se emplea una solución matricial o un abordaje estocástico de Monte Carlo con resultados muy semejantes. La mayor dificultad en obtener una solución adecuada para los experimentos con el filamento de tungsteno es saber cuál es la densidad de energía efectiva que los iones sienten dentro de la celda porque en este caso los iones no están en equilibrio con la temperatura del filamento como es el caso de los experimentos de disociación por radiación de cuerpo negro emitido por las paredes de la celda. Una manera de corregir esta situación es usar un factor de atenuación Γ (0 < Γ ≤ 1) en la fórmula de Planck que tiene que ser estimado para la geometría de la celda. Aunque hemos usado un factor $\Gamma = 0.1$ para todos los casos por semejanza con simulaciones anteriores, este valor puede variar de experimento para experimento y creemos que la incertidumbre en Γ puede ser del orden de \pm 0,05. Evidentemente, el valor usado para Γ afecta directamente la temperatura de los iones que son disociados e irá afectar los valores reportados en la Tabla 2 para las pseudo-energías de activación. Con el valor asumido $\Gamma = 0.1$, las energías de disociación de la Tabla 3 son las energías compatibles con las simulaciones por ecuación maestra.

Tabla 3. Energías de disociación calculadas a partir de las energías de activación usando la ecuación maestra (ver texto) y energías de disociación calculados por métodos abinitio.

Ión Molecular	Edis(exptal)/kJ mol ⁻¹	Edis(teór)/kJ mol ⁻¹
acetofenona	59	
4'-metilacetofenona	59	80,3
3'-metilacetofenona	61	90,7
2'-metilacetofenona	80	91
2'-cloroacetofenona	48	82,6

El resultado actual obtenido para acetofenona es superior al valor de 45 kJ mol⁻¹ obtenido en un experimento semejante, pero con una celda cuya configuración y geometría son muy diferentes de la nuestras (47). Cabe también mencionar que en un trabajo anterior (34) realizado en nuestro laboratorio con un filamento instalado más distante de le celda, el valor obtenido para la energía de disociación fue de 80 kJ mol⁻¹. Esto significa que la idea de usar un filamento incandescente como fuente de radiación cuasi-cuerpo negro es útil para

estudiar procesos de disociación (48) y obtener diferencias cualitativas de energías de activación. Sin embargo, el uso de esta metodología para obtener datos precisos de energías de disociación es más limitado por la incertidumbre en la temperatura de los iones en la celda.

Es también interesante comparar los resultados de las energías de disociación de la Tabla 3 con valores teóricos calculados conforme el procedimiento mencionado en la parte de Metodología. Tres aspectos merecen atención:

- 1) Los valores calculados son siempre mayores que los valores experimentales. Un cálculo anterior para el ión molecular de acetofenona (38) por métodos de densidad funcional al nivel B3LYP/6-31+G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) estima la energía de disociación en 99 kJ mol⁻¹, también superior a los valores experimentales. Aunque el nivel de cálculo teórico es modesto para este tipo de proceso, y errores de hasta 20 kJ mol⁻¹ pueden resultar de estos cálculos (49, 50), la tendencia de los cálculos teóricos sugiere que las energías de disociación experimentales de la Tabla 3 sean inferiores a los valores verdaderos.
- 2) Los cálculos teóricos son consistentes con los resultados experimentales que sugieren que la energía de disociación para el ion molecular de 2'-cloroacetofenona es inferior a la energía de disociación de los otros iones.
- 3) La energía de disociación calculada para el ion molecular de 2'-metilacetofenona es semejante al valor de la 3'-metilacetofenona, lo cual causa sorpresa cuando comparado con los dos tipos de experimentos relatados en este trabajo. Sin embargo, hay que considerar que para la 2'-metilacetofenona la forma enólica (Figura 7) es 15 kJ mol⁻¹ más estable que la forma cetónica y la metodología teórica puede ser menos confiable para la forma enólica que es en realidad un ión distónico (ión en el cual la carga y el electrón desemparejado están en sitios diferentes).

Para los resultados experimentales con el láser de CO₂, hemos utilizado un procedimiento diferente. La disociación del ión molecular de butilbenzeno puede ser usado como un termómetro del contenido energético del ión en base a trabajos anteriores usando técnicas de coincidencia fotoionización-fotoiones (PEPICO) (51) que resultan en una energía de activación de 95 kJ mol⁻¹. Un cálculo teórico de alto nivel (52) estima la energía de disociación del ion molecular de butilbenzeno (ecuación 8) en 138 kJ mol⁻¹ y puede ser considerado como un valor confiable.

Partiendo de la ecuación (3), podemos entonces estimar las energías de activación para los otros iones moleculares usando el principio que el factor s se mantiene constante para iones moleculares semejantes. Con esta aproximación, las energías de activación de los experimentos con láser resultan en los valores reportados en la Tabla 4.

Tabla 4: Valores obtenidos para las energías de activación en los experimentos con láser de CO₂ usando el ión molecular de n-butilbenzeno como termómetro de estas disociaciones.

Ion Molecular	Ea, láser/kJ mol ⁻¹
p-Cimeno	116
n-Butilbenzeno	-95
o-Metilacetofenona	118
m-Metilacetofenona	96
o-Cloroacetofenona	83

Estos valores son mucho más altos de los reportados en la Tabla 1 y seguramente más próximos de los valores reales. Consideramos estos valores como un límite superior porque la energía de activación para el ión molecular n-butilbenzeno incluye la energía asociada a una reorganización del sistema y se considera que el ion de m/z 92 en la ecuación (8) corresponde a un ión radical con estructura de un metileno ciclohexadieno,

Sin embargo, es interesante observar que la tendencia y las diferencias entre las energías de activación de las acetofenonas sustituidas es igual a la obtenida en la disociación inducida por el filamento de tungsteno incandescente. La simulación nuevamente por la ecuación maestra del proceso de disociación inducido por el láser de CO2 indica que las energías de disociación son mayores que las energías de activación por valores del orden de 25 kJ mol⁻¹.

4.- CONCLUSIÓN

Los dos métodos empleados en este trabajo constituyen herramientas

importantes para el estudio de disociación de iones moleculares. Estos métodos ofrecen la posibilidad de obtener energías de activación cuya interpretación correcta requiere conocer la temperatura a la cual los iones se fragmentan. Aunque es posible simular estos procesos, el cálculo de la temperatura vibracional interna de los iones no es un asunto trivial en estos experimentos y dificulta la obtención de energías de disociación con precisión.

Estos resultados demuestran que no existen todavía métodos experimentales generales para la determinación exacta de energías de disociación de iones moleculares. Esto significa que permanece abierto el desafío en la busca de nuevos métodos para obtener estos valores experimentalmente.

Agradecimientos. Los autores agradecen el apoyo de la FAPESP (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo) y al CNPq (Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Gross JH. Mass Spectrometry: A Textbook, 3rd edition. London: Springer; 2017.
- Ervin KM. Experimental Techniques in Gas-Phase Ion Thermochemistry. Chem Rev. 2001;101(2):391-444.
 Wesdemiotis C, Wang P. Thermochemistry of biomolecules. Laskin J, Lifshitz
- Wesdemiotis C, Wang P. Thermochemistry of biomolecules. Laskin J, Lifshitz C, editors. Principles of Mass Spectrometry Applied to Biomolecules. Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2006, p 565-617.
 Mayer PM, Parkinson CJ, Smith DM, Radom L. An assessment of theoretical
- 4. Mayer PM, Parkinson CJ, Smith DM, Radom L. An assessment of theoretical procedures for the calculation reliable free radical thermochemistry: a recommended new procedure. J. Chem. Phys. 1998;108(2):604-615.
- 5. Collins EM, Sengupta A, AbuSalim DI, Raghavachari K. Accurate thermochemistry for organic cations via error cancellation using connectivity-based hierarchy. J. Phys. Chem. A. 2018;122(6):1807-1812.
- 6. Polfer NC. Infrared multiphoton spectroscopy of trapped ions. Chem. Soc. Rev. 2011;40(5):2211-2221.
- Brodbelt J. Infrared multiphoton dissociation in quadrupole ion traps. Mass Spectrom. Rev. 2009;28(3):390-424.
 Dunbar RC. Kinetics of low-intensity infrared laser photodissociation. The
- 8. Dunbar RC. Kinetics of low-intensity infrared laser photodissociation. The thermal model and application of the Tolman theorem, J. Chem. Phys. 1991;95(4):2537-2548.
- 9. Uechi GT, Dunbar RC. The kinetics of infrared laser photodissociation on n-butylbenezene ions at low pressure. J. Chem Phys. 1992;96(12):8897-8905.
- 10. Dunbar RC, Zaniewski RC. Infrared multiphoton dissociation of styrene ion by low-power continuous CO2 laser irradiation. J. Chem Phys. 1992;96(7):5069-

5075.

- 11.Freitas MA, Hendrickson CL, Marshall AG. Determination of relative order of activation energies for gas-phase ion unimolecular dissociation by infrared radiation for gaseous multiphoton energy transfer. J. Am. Chem. Soc. 2000;122(32):7768-7775.
- 12. Paech K, Jockusch RA, Williams ER. Slow infrared laser dissociation of molecules in the rapid energy exchange limit. J. Phys. Chem A. 2002;106(42):9761-9766.
- 13. Flora JW, Muddiman DC. Determination of the relative energies of activation for the dissociation of aromatic versus aliphatic phosphopetides by ESI-FT-ICR-MS and IRMPD. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004;15(1):121-127.
- 14. Schaefer M, Drayss MK, Blunk D, Purcell JM, Hendrickson CL, Marshall AG, Mookherjee A, Armentrout PB. Kinetic determination of potassium affinities by IRMPD: elucidation of precursor ion structures. J. Phys. Chem. A. 2009;113(27);7779-7783.
- 15. Doussineau T, Rodolphe A, Santacreu M, Dugourd P. Pushing the limit of infrared multiphoton dissociation to megadalton-size DNA ions. J. Phys. Chem. Lett. 2012;3(16):2141-2145.
- 16. Thölmann D, Tonner DS, McMahon TB. Spontaneous unimolecular dissociation of small cluster ions, (H₃O⁺)L_n and Cl⁻(H₂O)n (n = 2–4), under Fourier transform ion cyclotron resonance conditions. J. Phys. Chem. 1994;98(8):2002–2004.
- 17. Dunbar RC, McMahon TB, Thölmann D, Tonner DS, Salahub DR, Wei D. Zeropressure thermal radiation induced dissociation (ZTRID) of gas-phase cluster ions: Comparison of theory and experiment for (H2O)2Cl⁻ and (H2O)3Cl⁻. J. Am. Chem. Soc. 1995;117(51):12819-12825.
- 18. Dunbar RC, McMahon TB. Activation of unimolecular reactions by ambient blackbody radiation. Science. 1998;279(2):194-197.
- 19. Dunbar R. C. BIRD Blackbody infrared radiative dissociation: evolution, principles, and applications. Mass Spectrom Rev. 2004;23(2):127-158.
- 20. Stevens SM, Dunbar RC, Price WD, Sena M, Watson CH, Nichols LS, Riveros JM, Richardson DE, Eyler JR. Blackbody infared radiative dissociation of partially solvated mixed ligand Ru(II) complex ions. J. Phys. Chem. A. 2004;108(45):9892-9900.
- 21.Lin CY, Dunbar RC. Zero-pressure thermal-radiation-induced dissociation of tetraethylsilane cations. J. Phys. Chem. 1996;100(2):655-659.
- 22.Rodriguez-Cruz SE, Jockusch RA, Williams ER. Hydration energies of divalent metal ions, Ca²⁺(H2O)n (n = 5-7) and Ni²⁺(H2O)n (n = 6-8), obtained by blackbody infrared radiative dissociation. J. Am. Chem. Soc. 1998;120(23):5842-5843.
- 23. Jockusch RA, Lemoff AS, Williams ER. Effect of metal ion and water coordination on the structure of a gas-phase amino acid. J. Am. Chem. Soc. 2001;123(49):12255-12265.
- 24. Fox BS, Beyer MK, Achatz U, Joos S, Niedner-Schatteburg G, Bondybey VE. Precipitation Reactions in Water Clusters. J. Phys. Chem. A. 2000;104(6):1147-1151.

- 25. Fentabil MA, Daneshfar R, Kitova EN, KlassenJS. Blackbody infrared radiative dissociation of protonated oligosaccharides. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011;22(12), 2171-2178. 27.
- 26. Wang W, Kitova EN, Sun J, KlassenJS. Blackbody infrared radiative dissociation of nonspecific protein-carbohydrate complexes produced by nanoelectrospray ionization: the nature of the noncovalent interactions. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2005;16(10),1583-1594.
- 27.Ge Y, Horn DM, McLafferty FW. Blackbody infrared radiative dissociation of larger (42 kDa) multiply charged proteins. Int. J. Mass Spectrom. 2001;210/211(1-3):203-214.
- 28.Balaj OP, Berg CB, Reitmeier SJ, Bondybey VE, Beyer MK. A novel design of a temperature-controlled FT-ICR cell for low-temperature black-body infrared radiative dissociation (BIRD) studies of hydrated ions. Int. J. Mass Spectrom. 2009;279(1):5-9.
- 29. Isolani PC, Kida-Tinone MC, Linnert HV, MenegonJJ, RiverosJM, Tiedemann PW, Franzin RM. Construção e desempenho de um espectrômetro de massas por transformada de Fourier. Quím. Nova. 1992;15(4):351-354.
- 30.Amster J. Fourier Transform Mass Spectrometry. J. Mass Spectrom. 1996;31(12):1325-1337.
- 31.Marshall AG, Hendrickson CL, Jackson GS. Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. Mass Spectrom Rev. 1998;17(1):1-35.
- 32. Sena M. Dissociação unimolecular induzida por radiação térmica (Tese de Doutorado), Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 2000.
- 33. Sena M, Riveros JM. Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by thermal radiation. J. Phys. Chem. A. 1997;101(24):4384-4391.
- 34. Forsythe WE. Temperature, brightness and efficiency of selected sources of light en International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, 5th edition. New York: MacGraw-Hill; 1933, 245-247.
- 35. Forsythe WE, Adaams EQ. Radiating Characteristics of Tungsten and Tungsten Lamps. J. Opt. Soc. Am. 1945;35(2):108-113.
- 36. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterskk JW, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, FoxDJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill PMW, Johnson BG, Chen W, Wong MW, Andres JL, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA. Gaussian 98 (Revision A.2). Pittsburgh: Gaussian, Inc.; 1998.
- 37. Sena M, Riveros JM. Ring-hydrogen participation in the keto-enol isomerization of the acetophenone radical cation. Chem. Eur. J. 2000;6(5):785-793.
- 38.Marcinek A, Michalak J, Rogowski J, Tang W, Bally T, Gebicki J. Enolization in Radical Cations of o-Methylacetophenone and Related Species under Cryogenic Conditions J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992;2(8):1353.
- 39. Giroldo T, Riveros JM. Keto-enol isomerization of gas-phase 2'-

- methylacetophenone molecular ions probed by high-temperature near-blackbody-induced dissociation, ion-molecule reactions, and ab initio calculations. J. Phys. Chem. A. 2002;106(42):9930-9938.
- 40. Bomse DS; Woodin RL, Beauchamp JL. Molecular activation with low-intensity CW infrared laser radiation. Multiphoton dissociation of ions derived from diethyl ether. J. Am. Chem. Soc. 1979;101(19):5503-5512.
- 41. Tolman RC. Statistical mechanics applied to chemistry. J. Am. Chem. Soc. 1920;42(12):2506-2528.
- 42. Rafatijo H, Thompson DL. General application of Tolman's concept of activation energy. J. Chem. Phys. 2017;147(22):224111/1-224111/8.
- 43. Dunbar, R. C. Kinetics of thermal unimolecular dissociation by ambient infrared radiation. J. Phys. Chem. 1994, 98(15), 8705-8712.
- 44. Miller JA; Klippenstein SJ. The master equation in chemical kinetics. J. Phys. Chem. A. 2006;110(36):10528-10544.
- 45. Shannon R, Glowacki DR. A simple "boxed molecular kinetics" approach to accelerate rare events in the stochastic kinetic master equation. J. Phys. Chem. A. 2018;122(6):1531-1541.
- 46. Wong RL, Robinson EW, Williams ER. Activation of protonated peptides and molecular ions of small molecules using heated filaments in Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. 2004;234(1):1-9.
- 47. Huang Y, Peterman S, Tichy SE, North SW, Russell DH. Unimolecular dissociation reactions of methyl benzoate radical cation. J, Phys. Chem. A. 2008;112(46):11590-11597.
- 48.Mayer PM, Parkinson CJ, Smith DM, Radom L. An assessment of theoretical procedures for the calculation of reliable free radical thermochemistry: a recommended new procedure. J. Chem. Phys. 1998;108(2):604-615.
- 49. Froese RDJ, Morokuma K. IMOMO-G2MŠ approaches to accurate calculations of bond dissociation energies of large molecules. J. Phys. Chem. A. 1999;103(23):4580-4586.
- 50.Baer T, Dutuit O, Mestdagh H, Rolando C. Dissociation dynamics of n-butylbenzene ions: the competitive production of m/z 91 and 92 fragment ions. J. Phys. Chem.
- 51.Halbert S, Bouchoux G. Isomerization and dissociation of n-butylbenzene radical cations. J. Phys. Chem. A. 2012;116(4):1307-1315.