Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química - Departamento de Fisico-química

Tese para obtenção do título de Doutor em Ciências

Dessorção Iônica Induzida em Álcoois e Ácidos: Relevância para Cometas, Superfícies Planetárias e Grãos Interestelares

Aluna: Diana Paula Andrade Pilling Guapyassú de Oliveira
Orientadoras: Maria Luiza Rocco
Heloisa Maria Boechat-Roberty

27 de Outubro de 2009

Quando se está em órbita, ao olhar para baixo, vêem-se lagos, rios, penínsulas... Voa-se rapidamente sobre mudanças da topografia, como montanhas cobertas de neve, desertos, ou cinturões tropicais - tudo muito visível. Passa-se por um nascer e um pôr-do-sol a cada 90 minutos. Ao sair da órbita terrestre,... enxerga-se de um pólo ao outro e de um oceano ao outro sem sequer virar a cabeça... Literalmente vê-se a América do Norte e a América do Sul dobrando a esquina, enquanto a Terra gira em torno de um eixo invisível, e então, milagrosamente, vê-se a Austrália, depois a Ásia e, a seguir, as Américas vêm substituí-las... Começa-se a perceber como é pequena a nossa compreensão do tempo. ... Perguntamos a nós mesmos: onde estou, no espaço e no tempo? Vemos o Sol se pôr na América e tornar a nascer na Austrália. Olhamos "para casa"... e não vemos as barreiras de cor, religião e política que dividem este mundo.

Eugene A. Cernan

Astronauta das missões lunares Gemini e Apollo e a última pessoa a pisar na Lua.

Aos meus pais Paulo e Maria
À minha filha Maria Clara
Ao meu marido Sérgio Pilling.

Agradecimentos

"*Dedique-se a conhecer seus pais. É impossível prever quando eles terão ido embora de vez. Seja legal com seus irmãos. Eles são a melhor ponte com o seu passado e possivelmente quem vai sempre mesmo te apoiar no futuro. Entenda que amigos vão e vem, mas nunca abra mão de uns poucos e bons. Esforce-se de verdade para diminuir as distâncias geográficas e de estilos de vida, porque quanto mais velho você ficar, mais você vai precisar das pessoas que você conheceu quando jovem.*

(Tim Cox - Nigel Swatson)"

Primeiramente, como de costume, agradeço a Deus por me dar forças para subir mais um degrau, pois sem Ele eu não teria como chegar até aqui. Obrigada, Meu Senhor!

Meu muito obrigada vai também para as minhas orientadoras, a Dra. Maria Luiza Rocco e Dra. Heloisa Maria Boechat-Roberty. Ambas estiveram sempre disponíveis para discutir assuntos relacionados à tese e me incentivaram a buscar mais. Com elas aprendi não só sobre química e astronomia, mas recebi lições humanas que ficarão para toda minha vida. Entre outras coisas, me ensinaram que podemos ser líderes respeitando o outro, chamar atenção sem magoar e que somos nós que escolhemos nossos caminhos e devemos arcar com as responsabilidades que eles nos trazem.

Quero expressar minha gratidão também ao Dr. Enio Frota da Silveira, da PUC/RJ, pela paciência, pelo incentivo, pelas discussões científicas e pela imensa ajuda com a técnica de Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS).

Agradeço aos demais membros titulares da banca (Drs. Enio, Hélio, Gustavo e Cássia) e ao suplente Dr. Luiz Felipe Coelho pelas críticas construtivas que muito ajudaram na melhoria deste texto.

Quero agradecer também aos meus pais, Paulo e Maria, por todo amor, incentivo e apoio durante essa caminhada. À minha mãe, agradeço principalmente pela comidinha boa e os cuidados que teve comigo e com minha família durante a escrita desta tese, tendo para isso que faltar muitas vezes o seu trabalho. Ao meu pai agradeço o incentivo e por liberar sua secretária e companheira na firma, para que ela me ajudasse aqui em casa. (Minha mãe é secretária do meu pai!) :-)

Meu obrigada vai também para minha prima Leandra (professora de Português e Literatura do Bahiense), que apesar de não ter lido esta tese, me tirou muitas dúvidas de gramática por telefone.

Agradeço ao meu marido, Sérgio Pilling, por ter entendido que minha ausência era necessária durante alguns finais de semana e por ter cuidado tão bem de nossa filha nestes dias. Agradeço a ele também pelas dicas e por ouvir minhas dúvidas acadêmicas e tirá-las quando possível.

Nesse momento, não posso me esquecer dos professores das disciplinas que fiz: Cássia, Edilson, Cristina, Chaer, Márcio e Alexandre. Agradeço a todos vocês por passarem seus ensinamentos sempre com boa vontade e incentivo. Levarei sempre um pouquinho de cada um nas coisas que disseram e ensinaram.

Não posso deixar de agradecer também àqueles amigos que compartilharam comigo um pouquinho de suas vidas, pois dividíamos a mesma sala (e passávamos quase quarenta horas semanais juntos!). Agradeço a Caroline (Arantes) pela amizade e pelas "discussões químicas", principalmente no começo do doutorado, durante as disciplinas, quando a química ainda não fazia parte do meu sangue. Luiz Antonio, Erlandsson, Gunar, Geovane, Rodolfo, Walter, Josué e Amanda: Às vezes havia algum problema entre dois ou três do grupo, mas as coisas sempre se resolviam de forma amigável e acho que o exemplo de nossa orientadora foi fundamental para a nossa união. Todos vocês têm um lugar especial em meu coração.

Não poderia me esquecer de outros amigos que também passaram pela minha vida durante o tempo em que estive aqui. Felipe Coelho (do IF, sempre me incentivando), Fred (IQ, que me ajudou muito com a eletrônica e incentivos), Carlos Magno (IF), Marcos Cabanas (IQ), Juliana Mendes (IQ), Léo Baptista (IQ), Bob Castilho (IQ), Elmar (IQ), Rafael Martinez (PUC/RJ), Peter Iza (PUC/RJ) e Manoel Gustavo (Federal de São Carlos). Cada um deixou um pouquinho de si e saibam que levo uma lembrança boa de todos vocês. Vocês sempre tinham uma palavra amiga ou um copo de cerveja para me oferecer nos momentos de menos encanto.

Não posso me esquecer de pessoas que estiveram por traz dos "bastidores experimentais", pessoas que sempre estiveram me dando apoio no desenrolar dos experimentos. Agradeço ao pessoal do vácuo do LNLS, Gustavo Rossignatti, Diego Alcazar, Marcelo Juni e Hélio Gazetta, a Simone Baú Betim do Laboratório de Apoio aos Usuários do LNLS e aos físicos de linha Flávio Vicentin (SXS), Reynaldo Cavasso (TGM) e Paulo de Tarso (SGM). Também expresso minha gratidão ao professor Raul E. Rapp, do Instituto de Física - UFRJ pelo empréstimo do cilindro de nitrogênio líquido usado na condensação dos filmes moleculares *in situ*.

Essa tese não teria sido possível sem o auxílio das agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPERJ.

Resumo

Neste trabalho, estudamos os efeitos do impacto de raios-X (E $\sim$ 500 eV), elétrons energéticos (650 $<$ E $<$ 2000 eV) e íons altamente energéticos (E $\sim$ 65 MeV, oriundos da fissão do ^{252}Cf) em superfícies orgânicas condensadas. Dessa forma, simulamos os efeitos da radiação eletromagnética e de partículas carregadas de ventos estelares em ambientes astrofísicos em baixas temperaturas (como grãos interestelares e cometas). Para isso, fizemos uso de três técnicas associadas à espectrometria de massas: Dessorção estimulada por fótons (PSD, *Photon Stimulated Desorption*), Dessorção estimulada por elétrons (ESD, *Electron Stimulated Desorption*) e espectrometria de massa por dessorção de plasma (PDMS, *Plasma Desorption Mass Spectrometry*). As superfícies utilizadas foram filmes de ácido fórmico, metanol e etanol condensados *in situ*, em regime de multicamadas, numa câmara de ultra-alto vácuo. Espectros de massa de íons positivos e negativos foram obtidos usando diferentes energias, no caso das técnicas de PSD e ESD, visando observar a fragmentação e sobrevivência dessas moléculas de acordo com a energia. Como as energias utilizadas foram próximas à excitação/ionização de elétrons de camada interna (camada O1s), pode-se obter informações sobre os mecanismos de dessorção que ocorrem devido à dessorção estimulada por processo Auger e pelos elétrons secundários. No caso da técnica de PDMS, os fragmentos de fissão (FF) que incidem na amostra possuem uma energia cinética média em torno de $\sim$ 65 MeV por impacto e uma distribuição de massas com o máximos em ^{108}Tc (para fragmentos mais leves) e ^{144}Cs (para os mais pesados). Essa técnica nos dá informações sobre a interação dos raios cósmicos com gelos astrofísicos. Também para essa técnica obtivemos espectros positivos e negativos, cujas massas variaram de $1 \leq$ M $\leq$ 500 u. A partir da técnica de PDMS, é possível obter os rendimentos de vários aglomerados moleculares (*clusters*) que são formados e estudar o comportamento desses *clusters* em função do aumento da massa. Comparações entre as técnicas empregadas indicam que a interação dos íons energéticos com as superfícies congeladas produz uma maior variedade de espécies iônicas do que quando usa-se fótons ou elétrons. Isto sugere que raios cósmicos e partículas altamente energéticas do vento solar, apesar de seus fluxos reduzidos comparados às partículas de menor energia, tiveram um importante papel na síntese de moléculas pré-bióticas.

Palavras Chaves: Dessorção estimulada por fótons; Dessorção estimulada por elétrons; Dessorção estimulada por raios cósmicos; moléculas orgânicas; gelo astrofísico simulado;

Abstract

In this work we study the impact effects of X-ray photons (E $\sim$ 500 eV), energetic electrons (650 $<$ E $<$ 1500 eV) and highly energetic particles (fission fragments of the ^{252}Cf) on organic condensed surfaces. In this way, we have simulated the radiation and stellar wind effects in astrophysical environments at low temperatures (interstellar grains and comets, for example). We have used three techniques associated to mass spectrometry: Photon Stimulated Desorption (PSD), Electron Stimulated Desorption (ESD) and Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS). The surfaces were formed by thin films of formic acid, methanol and ethanol condensed *in situ*, in multilayer regime, into the Ultra-High Vacuum (UHV) chamber. Mass/charge spectra of the positive and negative ions desorbed from the surfaces were obtained, to verify the fragmentation and survival of these molecules as a function of the energy, using the PSD and ESD techniques. Since the utilized energies were near to the oxygen edge, informations about the desorption stimulated by the Auger process and by secondary electrons were studied. In the case of PDMS techniques, the incident fission fragments have the energy around $\sim$ 65 MeV per impact and a distribution of mass with maximum at ^{108}Tc (for the light fragments) and ^{144}Cs (for the heavy fragments). This technique provides information about the cosmic rays interation on the astrophysical environments. With this technique, we obtained positive and negative spectra with 1 $\leq$ mass/charge $\leq$ 500 uma. Several molecular clusters are formed and their behaviour could be studied. Comparison between the employed techniques indicates that the interaction of energetic ions with the icy surfaces produces a greater variety of ions. This suggests that cosmic rays and high-energy solar wind particles, despite its reduced flux compared to other lower-energy particles, might play an important role in the synthesis of prebiotic molecules.

Sumário

Pensamento i
Dedicatória ii
Agradecimentos iii
Resumo v
Abstract vi
Sumário vii
Lista de Figuras ix
Lista de Tabelas xiv

Apresentação **1**

1 Ambientes Astrofísicos Congelados e Empoeirados **3**
1.1 Introdução 3
1.1.1 Meio Interestelar e Poeira Interestelar 4
1.2 Nuvens Interestelares Difusas 7
1.3 Nuvens Moleculares Densas e Regiões de Formação Estelar 8
1.4 Envoltórios Circunstelares Frios, Nebulosas Planetárias, Novas e Supernovas 11
1.5 Sistema Solar 17
1.5.1 O Fluxo de Fótons Solar 17
1.5.2 O Vento Solar 19
1.5.3 Cometas e Objetos do Cinturão de Kuiper 20
1.5.4 Satélites Naturais Congelados 26

2 Estudando Superfícies **30**
2.1 Catálise Heterogênea e Adsorção 30
2.2 Fotoexcitação e Fotoionização 33
2.3 Relaxação Eletrônica 34
2.4 Processos de Dessorção 38
2.4.1 Dessorção Estimulada por Fótons e por Elétrons 39
2.4.2 Dessorção por Captura Dissociativa de Elétrons 44

2.4.3 Dessorção por Raios Cósmicos - PDMS 45

3 Metodologia Experimental 48

3.1 Por que Ultra-alto Vácuo? 49

3.2 Preparação da Amostra 50

3.3 Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo 52

3.4 A Técnica Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS 55

3.4.1 Fonte de Califórnio 57

3.5 A Técnica de Dessorção de Íons Estimulada por Fótons (PSD) Usando o Modo Single-Bunch 57

3.6 A Técnica de Dessorção de Íons Estimulada por Elétrons (ESD) 59

3.7 Calibração em Massa 61

4 Resultados 63

4.1 O Ácido Fórmico 63

4.1.1 PDMS 66

4.1.2 PSD 72

4.2 O Metanol 80

4.2.1 PDMS 82

4.2.2 PSD 93

4.2.3 ESD 103

4.3 O Etanol 112

4.3.1 ESD 113

5 Conclusões, Implicações Astrofísicas e Perspectivas Futuras 125

5.1 Conclusões e Implicações Astrofísicas 125

5.2 Perspectivas Futuras 129

Bibliografia 130

Lista de Figuras

1.1 Esquema representando a radiação incidente, $I_\nu(0)$, atenuada por um meio material, com densidade ρ e coeficiente de absorção $\kappa_\nu \rho$. Adaptada de Porto de Mello, 1995. 6

1.2 Espectro infravermelho da Nuvem Escura NGC 7538, tirado com o ISO-SWS mostrando características de absorções indicativos de espécies complexas na nuvem (Whittet et al. 1996). 7

1.3 Esquema mostrando a evolução estelar em função da massa inicial da estrela (Adaptado de Oliveira Filho & Oliveira Saraiva 2004). 12

1.4 A Nebulosa Planetária NGC 7293 ou Nebulosa de Helix da Constelação de Aquarius. Esta imagem de alto detalhe foi criada a partir da combinação de imagens de alta resolução do telescópio espacial Hubble (HST), com as imagens de campo amplo obtidas no observatório de Kitt Peak (Arizona, EUA). Crédito: NASA, NOAO, ESA. 13

1.5 Esquema de um sistema binário transferindo matéria, que forma um disco de acresção em volta da estrela que recebe massa. A matéria não pode cair diretamente na estrela, por conservação de momento angular. Imagem de USP, Web 2. 14

1.6 Esquema mostrando configuração da estrela em seu estágio final. 16

1.7 Estrutura do Sol atual, destacando suas principais regiões. Adaptado de Maciel (1999). 17

1.8 Espectro mostrando o fluxo solar nas órbitas da Terra e de Titã. Adaptado de Gueymard (2004). 18

1.9 Fluxo de elétrons no cometa Halley medidos pelas sondas Vega 2 e Giotto e na órbita da Lua pela APOLLO 16 (Lin et al. 1974). 20

1.10 Espectro de energia dos prótons devido ao vento solar na órbita da Lua medido pela APOLLO 16 (Lin et al. 1974). 21

1.11 Topo: Esquema de um cometa ativo. O Sol estaria na direção oposta a cauda de íons, cuja forma é devida a interação com as partículas rápidas carregadas do vento solar. Despois & Cottin, 2005. Abaixo: Foto do cometa Hale-Bopp em 1 de abril de 1997. Crédito: NASA, Hale-Bopp. 23

1.12 Esquema do Sistema Solar mostrando as órbitas planetárias, Cinturão de Kuiper e a Nuvem de Oort. Imagem: Leite, Daniel. 24

2.1 Processos (a) físico e (b) químico que ocorrem na superfície do gelo de um grão interestelar ou protoestelar. Adaptado de Fraser et al. 2004. 32
2.2 Esquema mostrando o caminho que um átomo pode percorrer até a superfície do material, causando diferenças nos valores da função trabalho. 34
2.3 Esquema mostrando a excitação e ionização de valência (à esquerda) e excitação e ionização de camada interna (à direita) molecular. 35
2.4 Probabilidade de ocorrência do processo Auger e de fluorescência em função do número atômico (adaptado de Jenkins 1999). 35
2.5 Esquema mostrando a relaxação eletrônica Auger do Berílio. a) Átomo em estado neutro; b) um elétron do nível 1s é removido. Um elétron do nível 2s toma o lugar do anterior, enquanto o outro é emitido como elétron Auger; c) um íon Be^{++} resulta do processo. Adaptada de Pereira, 2000. 37
2.6 Esquema mostrando os diferentes processos de decaimento Auger num átomo (Hollas, 1986). 37
2.7 Seções de choque de fotoionização e de ionização por elétron em função da energia reduzida (U_{njl}). Adaptada de Silva, 2006. 40
2.8 Esquema mostrando o processo de dessorção devido ao impacto de raios-X (ou elétrons) na superfície congelada (poeira interestelar/cometa). 41
2.9 Diagrama esquemático da dessorção estimulada por elétrons pelo modelo MGR. Segovia, 1996. 42
2.10 Esquema da ESD do modelo F-K. Segovia, 1996. 43
2.11 Esquema representando a dessorção por captura eletrônica. 44
2.12 Esquema mostrando a interação entre os FF do ^{252}Cf em superfície congelada, simulando raios cósmicos impactando em ambientes astrofísicos empoeirados. 46
2.13 Curva da perda de energia (poder de frenamento, dE/dx) para um alvo de LiF em função da energia dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf como projéteis (Martinez, 2003). 46

3.1 Esquema mostrando o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS para formação dos filmes finos *in situ*. 51
3.2 Esquema da linha de admissão de amostras para formação do filme fino na câmara de vácuo. (1) é o becher contendo a amostra a ser analisada. Apenas o vapor da amostra irá entrar na câmara. (2) e (2') são válvulas ON/OFF. A válvula (3) é do tipo válvula agulha. (4) é a entrada para câmara de vácuo e (5) é a saída para a bomba mecânica. . 52
3.3 Esquema de um espectrômetro de massa do tipo tempo de vôo linear. Adaptado de Martinez, 2003 53

3.4 Em a) Esquema de um MCP. b) Esquema mostrando a configuração Chevron. c) Esquema mostrando o interior de um dos canais. A radiação incide e elétrons são gerados, sendo multiplicados cada vez mais conforme vão colidindo nas paredes (efeito cascata). 56
3.5 Diagrama esquemático da câmara experimental usada nos experimentos de PDMS e PSD, contendo um espectrômetro de massa do tipo TOF, um criostato, detetores de partículas α, de elétrons secundários e de FF e um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo. . 58
3.6 À esquerda, o bastidor com os equipamentos eletrônicos necessários para as medidas de ESD. À direita, no topo, um zoom no medidor de pressão. À direita, embaixo, a câmara de ultra-alto vácuo. 60
3.7 a) Canhão de elétrons ELG-2; b) Fonte EGPS-2 do canhão utilizada nos experimentos de ESD do LaQuiS. 61

4.1 Espectro de massa do ácido fórmico congelado no intervalo de $m/q = 50$ u/e. a) fragmentos positivos; b) fragmentos negativos. 67
4.2 Espectro de íons de PDMS mostrando os aglomerados mais intensos, dessorvidos do gelo de ácido fórmico. a) séries de íons positivos; b) séries de íons negativos. 71
4.3 Espectro de NEXAFS do ácido fórmico na borda 1s do oxigênio. Linha sólida: este trabalho; linha pontilhada mais grossa: literatura (Hergenhahn et al. 2003). A = 528.2 eV, B = 532.1 eV, C = 533.4 eV, D = 535.2 eV, E = 537.5 eV, F = 542.2 eV, G = 553.2 eV. 74
4.4 Espectro de tempo de vôo (a) negativo e (b) positivo do ácido fórmico condensado a 56 K na energia de 535,1 eV. 75
4.5 Espetro de íons positivos do ácido fórmico usando a técnica PSD nas diferentes energias marcadas no espectro de fotoabsorção. 76
4.6 Curvas de rendimento parcial dos íons positivos uma vez ionizados para o ácido fórmico a 56 K. 77
4.7 Curva de rendimento parcial do íon C^{++} para o ácido fórmico a 56 K. 78
4.8 Curvas de rendimento iônico parcial negativo para o ácido fórmico a 56 K. 78
4.9 Espectro de massa/carga positivo do metanol utilizando a técnica de PDMS no intervalo de m/q até 36 u/e. 83
4.10 Rendimento relativo da série $H_i{}^+$ para o metanol utilizando a técnica de PDMS. 87
4.11 Rendimento da série $CH_m{}^+$ conforme há aumento da massa/carga utilizando a técnica de PDMS em gelo de metanol. Os rendimentos são relativos a m/q 12. Retângulos cheios com linha cheia: curva de rendimento obtida a partir dos nosso espectro do metanol. Adaptada de Betts et al. (1995). 88
4.12 Rendimento da série $C_2H_m{}^+$ em função da massa/carga utilizando a técnica de PDMS em gelo de metanol. Os rendimentos são relativos à m/q 27. 90

4.13 Espectro de PDMS dos íons dessorvidos do gelo de metanol mostrando as espécies formadas no intervalo de $30 \leq m/q \leq 100$ u/e. 92
4.14 Espectro de íons dessorvidos de gelo de metanol mostrando as séries mais intensas usando a técnica de PDMS. 92
4.15 Dependência do rendimento dos aglomerados de metanol positivo com a nuclearidade, n, o número de moléculas de CH_3OH - Escala semilog. 93
4.16 Espectro de NEXAFS do metanol na borda 1s do oxigênio. Topo: este trabalho; abaixo: comparação com o espectro de NEXAFS para o metanol (Prince et al. 2002). 94
4.17 Espectro de tempo de vôo (a) positivo e (b) negativo do metanol condensado a 56 K na energia D do espectro de NEXAFS (TIY). 96
4.18 Ajustes utilizados na tentativa de separar picos que aparecem muito próximos no espectro TOF. Todos os ajustes foram feitos usando lorentzianas. 97
4.19 Rotas para a formação de O^- a partir da dissociação do metanol (Kühn et al. 1988). . 99
4.20 Comparação entre os espectros de tempo de vôo obtidos para o metanol condensado a 56 K nas diferentes energias de excitação. A = 532,0, B = 534,2, C = 537,0, D = 543,0, E = 550,0 eV. 100
4.21 Curvas de rendimento dos fragmentos positivos e negativos dessorvidos em função da energia do fóton incidente, usando a técnica de PSD. 101
4.22 Espectros de tempo de vôo do tipo quadrupolo a) antes da dosagem; b) é uma ampliação do espectro a) e c) durante a dosagem. 103
4.23 No topo: a) Ampliação do espectro de ESD do metanol na região de m/q = 15 u/e. Abaixo: Curvas de rendimento do fragmento positivo de m/q 15, usando b) integrate, c) ajuste gaussiano simples e d) ajuste de múltiplos picos gaussianos. 104
4.24 Espectro de massa do metanol condensado a 142 K usando a técnica de ESD. Energia dos elétrons: 1500 eV. 105
4.25 Curvas de rendimento iônico para os íons atômicos e moleculares de hidrogênio, usando a técnica de ESD. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV. 108
4.26 Curvas de rendimento iônico para $CH_n{}^+$ com $0 \leq n \leq 3$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV. 109
4.27 Curvas de rendimento iônico para $C_2H_n{}^+$ com $2 \leq n \leq 5$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV. 109
4.28 Curvas de rendimento iônico para o fragmento CH_2OH^+ e para os dois aglomerados de metanol $(CH_3OH)H^+$ e $(CH_3OH)_2H^+$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV. 110
4.29 Curvas de rendimento iônico para os fragmentos duplamente carregados C^{++}, O^{++} e H_3O^{++} usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV. 111

4.30 Espectros de massa do tipo quadrupolo da atmosfera da câmara de UHV obtidos antes (a) e durante (b) a dosagem de etanol para formação do filme a ser analisado. 114
4.31 Espectros de massa/carga do etanol com energia de impacto de elétros de 2000 eV. . . 115
4.32 Espectro TOF dos íons negativos dessorvidos da superfície do etanol a 142 K. 118
4.33 Curvas de rendimento dos íons da série $H_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e à direita $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV 119
4.34 Curvas de rendimento dos íons da série $CH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e à direita $1350 \leq E_i \leq 2100$eV 120
4.35 Curvas de rendimento dos íons da série $C_2H_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV, e à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV 121
4.36 Curvas de rendimento dos íons da série $COH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e, à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV 122
4.37 Curvas de rendimento dos íons da série $C_2OH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e, à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV 123
4.38 Curva de rendimento do íon H^- dessorvido da superfície do etanol a 142 K. $150 \leq E_i \leq 1000$ eV. 124

5.1 Comparação entre os rendimentos de íons positivos resultantes da excitação/ionização da molécula de ácido fórmico usando FF no gelo, prótons de 2 MeV no gás, fótons de raios-X (535,1 eV no gelo e 290 eV no gás), e impacto de elétrons (70 eV e 1000 eV no gás). Em todos os casos, os rendimentos são relativos ao HCO^+ (m/q = 29). 128
5.2 Comparação entre os rendimentos de íons positivos resultantes da excitação/ionização da molécula de metanol condensada usando FF do ^{252}Cf, fótons de raios-X (535,1 eV) e impacto de elétrons (1500 eV). Em todos os casos, os rendimentos são relativos ao HCO^+ (m/q = 29). 128

Lista de Tabelas

1.1 Abundâncias moleculares das principais espécies encontradas em Órion KL e na TMC−1. Fonte: Maciel, 2002. 9

1.2 Propriedades médias do vento solar a 1 UA. Adaptada de Pilling et al. 2006. 20

1.3 Moléculas orgânicas sugeridas a partir do espectro de massa do gás e da poeira no cometa Halley. Tabela adaptada de Despois & Cottin, 2005. 22

1.4 Moléculas orgânicas e materiais complexos presentes no EKB. Moore et al. 2003. . . . 25

1.5 Comparação entre as abundâncias das moléculas presentes em gelos interestelares e cometários. Tabela adaptada de Crovisier (1998). 27

2.1 Comparação entre adsorção química e física. Adaptada de Gomes, 2007) 31

3.1 Alguns parâmetros para os vários tipos de vácuo. Adaptada de Stempniak, 2002. 49

4.1 Rendimento iônico parcial positivo (PPIY) and negativo (NPIY) por impacto obtidos com a técnica de PDMS para o ácido fórmico. 68

4.2 FWHM dos fragmentos positivos (PFWHM) e negativos (NFWHM), dessorvidos do gelo de ácido fórmico, e suas razões a partir da técnica de PDMS. . 69

4.3 Rendimento iônico positivo e negativo dos aglomerados dessorvidos do gelo de ácido fórmico. 72

4.4 Comparação entre o espectro NEXAFS e os rendimentos iônicos dos espectros TOF de gelo de ácido fórmico. (O índice "i"indica que o ajuste feito no programa *origin* foi o *integrate* (este comando calcula a área do pico através da soma de diversos trapézios) e traços (-) indicam que não foi possível medir os rendimentos para a dada energia.) . . . 79

4.5 Rendimento de íons positivo (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de FF no gelo de metanol. 84

4.6 Tempos de vôo experimental e teórico, rendimentos iônicos positivos (PPIY) e negativos (NPIY), suas larguras à meia-altura positivas (PFWHM) e negativas (NFWHM) e atribuições para os fragmentos formados a partir da incidência de raio-X no gelo de metanol usando a técnica de PSD. 98

4.7 Comparação entre o espectro de NEXAFS e os rendimentos iônicos dos espectros TOF para o metanol condensado. (∗ indica que não foi possível medir o rendimento naquela energia.) 102

4.8 Rendimento dos íons positivos (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q ≤ 99 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 1500 eV no gelo de metanol. 106

4.9 Rendimentos e larguras à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q ≤ 100 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 2000 eV no gelo de etanol. . . . 115

Apresentação

"O desenvolvimento da capacidade geral de pensamento e livre-arbítrio sempre deveria ser colocado em primeiro lugar, e não a aquisição de conhecimento especializado. Se uma pessoa domina o fundamental no seu campo de estudo e aprendeu a pensar e a trabalhar livremente, ela certamente encontrará o seu caminho e será mais capaz de adaptar-se ao progresso e às mudanças."

(Albert Einstein)

Apesar de a poeira representar apenas uma pequena fração da matéria difusa no espaço (cerca de 1 % em massa), grãos de poeira misturados com gás são de extrema importância nos ambiente astrofísicos. Os grãos além de atuarem como catalisadores de reações químicas, protegem a parte interna das nuvens da radiação UV (Whittet 1990). Além disso, as reações em superfície permitem a formação de espécies, tais como H_2 e CO_2, que não poderiam ser produzidas facilmente na fase gasosa em vários ambientes astrofísicos (Pirronello et al 1999, Roser et al. 2001) e enriquecem a formação de espécies que são formadas mais lentamente na fase gasosa. Para uma melhor compreensão da importância da poeira e do gelo em astrofísica faremos, no capítulo 1, uma breve introdução sobre os ambientes astrofísicos nos quais a poeira e as superfícies congeladas estão presentes.

A mais importante reação em superfície citada nos livros e em artigos é a formação do hidrogênio molecular em situações nas quais os átomos de H estão neutros e no estado fundamental. Reações mais complexas do que essa não são ainda muito bem entendidas nesses ambientes. Um pouco mais do que uma centena de moléculas na fase gasosa já foram identificadas em nuvens moleculares, em regiões de formação estelar, cometas e em outros objetos. O mecanismo de formação dessas moléculas, assim como os mecanismos de dessorção (no caso em que são formadas na superfície e dessorvem posteriormente) não são muito bem entendidos, pois não é possível fazer tal verificação *in situ*. Entretanto, é possível simular tais ambientes em laboratório. Assim, nesse trabalho, simulamos a interação de raios-X, elétrons energéticos e íons altamente energéticos com superfícies congeladas. Para a simulação de raios-X, fizemos uso da técnica de PSD (*Photon Stimulated Desorption*), na qual fótons incidem na superfície congelada e os íons que dessorvem são analisados por espectrometria de massa. Para a simulação dos elétrons energéticos, que

simulam o vento solar, fizemos uso da técnica de ESD (*Electron Stimulated Desorption*). Nessa técnica, a superfície é bombardeada por elétrons com energias entre 650 e 2000 eV. Para a simulação dos raios cósmicos, que são partículas carregadas altamente energéticas, utilizamos a técnica de PDMS (*Plasma Desorption Mass Spectrometry*), na qual íons altamente energéticos (FF do ^{252}Cf) interagem com a superfície. Nesse contexto, no capítulo 2, introduzimos alguns conceitos importantes no estudo de superfícies, como a catálise heterogênea e a adsorção, e discutiremos alguns dos principais mecanismos de dessorção usados para explicar a dessorção em ambientes astrofísicos.

No capítulo 3, mostraremos a importância de se usar ultra-alto vácuo (UHV, Ultra High Vacuum) e será apresentado com detalhe cada aparato experimental utilizado e os conceitos fundamentais de cada uma das técnicas (PSD, ESD e PDMS).

No capítulo 4, é feita inicialmente uma introdução sobre a importância de cada uma das três moléculas estudadas nesse trabalho: ácido fórmico, metanol e etanol. Após serão apresentados os resultados para cada molécula separadamente e, posteriormente, serão feitas comparações entre elas.

E, finalmente, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões e as implicações astrofísicas deste trabalho e as perspectivas futuras.

Capítulo 1

Ambientes Astrofísicos Congelados e Empoeirados

"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário."

(Albert Einstein)

1.1 Introdução

A primeira pergunta que surge, em geral, é: "*Como o estudo num departamento de físico-química, num laboratório de química de superfícies, pode ser importante em astronomia?*".

Existem várias perguntas sem respostas nos modelos de evolução química de vários ambientes astrofísicos. Isso acontece por que não há como fazer a observação *in situ* e os dados colhidos daqui da Terra, ou de satélites, nem sempre são suficientes para fechar um contexto. Reações mais complexas do que a formação do hidrogênio molecular em grãos interestelares a baixa temperatura não são totalmente estabelecidas. Não existem dados suficientes sobre a cinemática de reação na fase gasosa para muitas moléculas mais complexas encontradas em ambientes como nuvens interestelares difusas, regiões de formação estelar, nebulosas planetárias, entre outros. Além disso, faltam dados de espectroscopia molecular na região do infravermelho distante do espectro eletromagnético que poderiam ser usados para comparação com espectros obtidos destes objetos. Mais escassos ainda são os dados referentes a interação de moléculas poliatômicas, à baixas temperaturas, com íons, elétrons e fótons.

Nesse trabalho, pretendemos contribuir fornecendo dados sobre fragmentação e sobrevivência de algumas moléculas pré-bióticas, condensadas a baixas temperaturas e baixíssimas pressões, simulando ambientes astrofísicos congelados, nos quais fótons de raios-X, elétrons

energéticos e íons altamente energéticos estão presentes. Tais resultados podem contribuir para os modelos de caminhos de reação em superfícies astronômicas. Além disso, pretendemos contribuir para o entendimento do processo Auger, uma vez que estaremos, na maioria das vezes, excitando os orbitais de caroço nas moléculas.

Neste capítulo, faremos uma breve introdução sobre os ambientes astrofísicos nos quais essa tese pode ser aplicada.

1.1.1 Meio Interestelar e Poeira Interestelar

O meio interestelar (MI) é a matéria que preenche o espaço não ocupado pelas estrelas em uma galáxia, ou seja, toda matéria, na fase sólida ou gasosa, a altas ou baixas temperaturas, no espaço interestelar e circumstelar (Williams, 2003). As principais fontes de matéria interestelar são os processos de perda de massa em estrelas gigantes vermelhas, nebulosas planetárias, ventos estelares, supernovas, novas e a queda de matéria (*infall*) de origem extragaláctica, enquanto que o esgotamento do material interestelar ocorre essencialmente pela formação estelar (Maciel, 2002), sendo uma parte da perda causada também pela perda de matéria entre a galáxia e o meio intra-aglomerado. Desta forma, do ponto de vista da astronomia, o MI é um componente importante na evolução das galáxias, já que é o reservatório de massa do qual novas estrelas vão se formar, e para o qual as estrelas já formadas ejetam seus materiais processados (na forma de elementos mais pesados do que H) durante sua evolução. Assim, cria-se um maravilhoso ciclo, onde o MI é consumido quando novas estrelas são formadas e é enriquecido continuamente, com poeira e elementos como oxigênio, carbono e nitrogênio, quando as estrelas evoluem e morrem, algumas vezes de forma explosiva, como numa explosão de supernova (SN).

As condições físicas do MI são difíceis de reproduzir em laboratório: as pressões são mais baixas do que 10^{-10} Torr e as temperaturas vão desde menos que 10 K até cerca de 10^6 K. Ele é preenchido por radiação eletromagnética (Ultravioleta, Raios-X, Infravermelho, entre outros tipos) e partículas, principalmente elétrons e prótons rápidos (a maioria com energias da ordem de 1 MeV, mas podendo alcançar valores muito mais altos). A constituição do gás interestelar é parecida com a constituição das estrelas: aproximadamente 90% é hidrogênio atômico ou molecular, 9% hélio e 1% de elementos mais pesados. A abundância de vários elementos pesados como o carbono, oxigênio, silício, magnésio e ferro, é muito mais baixa no meio interestelar do que no sistema solar e nas estrelas. A explicação mais provável é que estes elementos foram usados para formar a poeira interestelar, a qual está misturada no gás e possui tamanho variado, desde manômetros até micrômetros. Regiões contendo gás são transparentes a quase todos os tipos de radiação eletromagnética, com exceção das numerosas linhas estreitas de absorção atômica e molecular (Jatenco-Pereira,

2001).

A descoberta de moléculas no MI entre as décadas de 70 e 80 estimulou a pesquisa em reações do tipo íon-molécula e neutro-neutro. Mais atualmente, com o reconhecimento da importância de regiões de densidade relativamente mais altas, onde as estrelas estão sendo formadas e nas quais as reações de interação poeira-gás dominam, os estudos apontam na direção das interações dos átomos e moléculas na superfície de grãos para a formação e o processamento dos gelos, e dos processos térmicos e não térmicos que podem dessorver as moléculas (Williams, 2000).

A poeira interestelar é importante para a astroquímica do estado sólido, uma vez que ela fornece as superfícies nas quais as reações químicas irão ocorrer e substratos nos quais os gelos podem ser depositados e processados.

O primeiro a observar poeira interestelar foi William Herschel. Ele observou uma aparente deficiência de estrelas numa região rica em estrelas. Na época, não ficou claro do que se tratavam esses "buracos". Mais tarde, estudos sobre este problema levaram à definição da curva de extinção interestelar padrão que mostra como a extinção (espalhamento e absorção) varia com o comprimento de onda. A extinção foi atribuída à absorção devido a pequenas partículas de poeira, e a curva de extinção tem sido um guia para muitos modelos de poeira.

Enquanto o gás interestelar é constituído principalmente de átomos individuais e moléculas pequenas, a poeira é de composição mais complexa, consistindo de aglomerados de átomos e moléculas constituídos principalmente por silicatos, carbonados e ferro, alguns dos elementos que são sub-abundantes no gás, dando suporte à teoria de que a poeira interestelar formou-se a partir de gás interestelar. A poeira também contém "gelo sujo", uma mistura congelada de água contaminada por alguns traços de amônia, metano e outros componentes. A composição é muito parecida com a da cauda dos cometas do nosso Sistema Solar.

Diferentemente das regiões do MI preenchidas por gás, as regiões ricas em poeira não deixam a luz das estrelas distantes penetrar. O diâmetro típico de uma partícula de poeira é de 10^{-7} m, comparável em tamanho ao comprimento de onda da luz visível. É sabido que um feixe de luz pode ser absorvido ou espalhado somente por partículas com um diâmetro próximo ou maior que o comprimento de onda da radiação incidente, e o obscurecimento (ou a extinção) produzido pelas partículas aumenta com a diminuição do comprimento de onda da radiação. A profundidade óptica da extinção é relativamente pequena no Infravermelho (IV), aumenta de forma constante no visível, mostra um pico no Ultravioleta (UV) próximo a 220 nm e então aumenta novamente a partir de cerca de 160 nm até o UV distante. Conseqüentemente, regiões de poeira interestelar (cujas partículas têm diâmetro

de $\sim 10^{-7}$ m) são transparentes aos comprimentos de ondas de rádio ou infravermelho, por exemplo ($\lambda \gg 10^{-7}$ m), mas são completamente opacas aos comprimentos de onda de ultravioleta e raios X ($\lambda \ll 10^{-7}$ m). A profundidade óptica, τ_ν, determina a fração da intensidade incidente, sobre um material, que atravessa o meio, inalterada (Equação 1.1) (Porto de Mello, 1995). Nesta equação, l é o comprimento atravessado pela radiação, ρ é a densidade do meio e $\kappa_\nu \rho$ é o coeficiente de absorção do meio (veja Figura 1.1). A intensidade da radiação que atravessa o meio material $\mathrm{I}_\nu(l)$ é dada pela Equação 1.2 e depende de τ_ν e de $\mathrm{I}_\nu(0)$, que é a intensidade da radiação incidente, (Porto de Mello, 1995).

$$\tau_\nu(l) = \int_0^l \kappa_\nu \rho dx \tag{1.1}$$

$$I_\nu(l) = I_\nu(0) e^{-\tau_\nu} \tag{1.2}$$

Para se ter uma idéia mais quantitativa da profundidade ótica, daremos um exemplo de uma estrela de magnitude aparente +2 fora da atmosfera terrestre. Se sua magnitude observada na superfície terrestre é +3, a radiação estelar foi atenuada por um fator 2,512 de modo que 1/2,512 = $\mathrm{e}^{-\tau}$ e portanto, τ = 0,92 é a profundidade óptica da atmosfera terrestre ao longo da linha de visada entre a estrela e o observador na região espectral na qual a magnitude está sendo medida. A atenuação sofrida pela radiação aumenta rapidamente com a profundidade óptica. Para $\tau = 5$, apenas 0,007 da radiação original atravessa o meio material sem absorção (Porto de Melo, 1995).

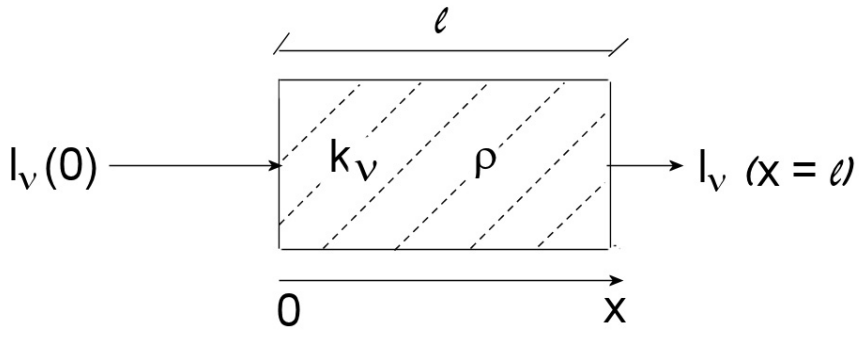

FIGURA 1.1: Esquema representando a radiação incidente, $\mathrm{I}_\nu(0)$, atenuada por um meio material, com densidade ρ e coeficiente de absorção $\kappa_\nu \rho$. Adaptada de Porto de Mello, 1995.

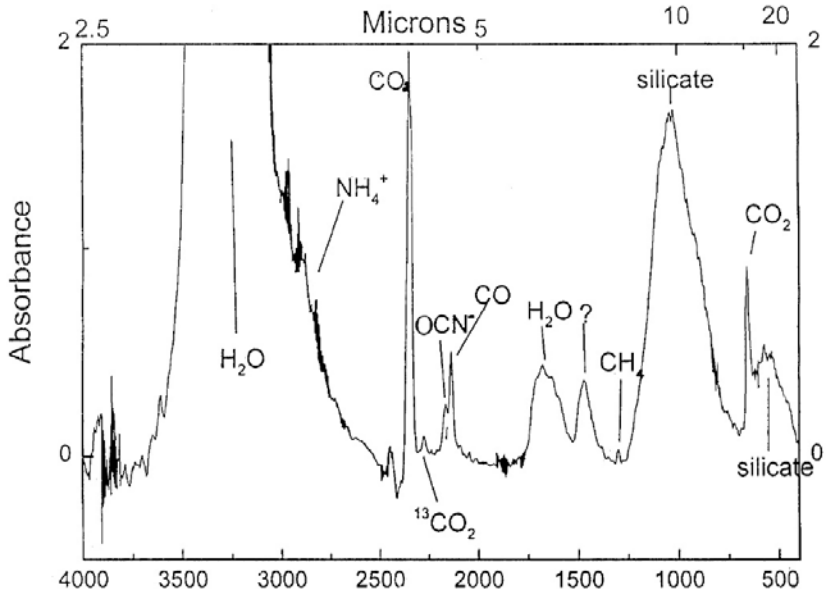

FIGURA 1.2: Espectro infravermelho da Nuvem Escura NGC 7538, tirado com o ISO-SWS mostrando características de absorções indicativos de espécies complexas na nuvem (Whittet et al. 1996).

1.2 Nuvens Interestelares Difusas

Nuvens difusas são aquelas onde a radiação das estrelas penetra com certa facilidade e que têm profundidade óptica na região do visível, causada pela extinção da poeira e moléculas, geralmente menor do que 1. Dessa forma, os processos químicos dentro delas são dominados pela fotodissociação e fotoionização devido a radiação UV e raios-X das estrelas. Como resultado, há poucas moléculas, embora o H_2 seja um caso típico. O gás tem, em geral, uma densidade de 100 núcleos de H por cm^3 e pode aparecer como H_2 ou H livre a uma temperatura em torno de 100 K. As moléculas observadas são geralmente diatômicas pequenas do tipo CO, CH, CH^+, CN, OH, C_2, entre outras, com abundâncias relativas ao hidrogênio em torno de 10^{-8} ou menos, com exceção do CO, que tem abundância em torno de 10^{-6}. Novas observações têm indicado a presença de algumas poliatômicas simples tais como HCO^+, CH_2, HCN, entre outras. Observações recentes indicam que essas regiões também podem conter grandes moléculas com dezenas ou até mesmo centenas de átomos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Tais moléculas grandes têm sido propostas como causadoras das bandas interestelares difusas (DIB, do inglês *Diffuse Interstellar Bands*), que são estruturas largas (comparadas às linhas atômicas) que aparecem nos espectros ópticos e infravermelhos de estrelas brilhantes. Tais moléculas não podem ser formadas no espaço interestelar mas podem ser o resultado da degradação de grãos de carbono interestelar por fragmentação nos choques. Acredita-se que os PAHs sejam formados principalmente nas estrelas que estão passando pelo Ramo Assintótico das

Gigantes (AGB). A fase AGB é uma fase evolutiva avançada de estrelas que começaram suas vidas com massas menores do que 8 $M_\odot$. Essas estrelas se encontram na parte superior a direita do diagrama HR (diagrama de Hertzsprung-Russell), na região de altas luminosidades ($L/L_\odot = 3000$) e baixas temperaturas (T = 4000K). O espectro óptico nas fase iniciais é caracterizado por bandas de óxido de titânio (TiO) e nas fases mais avançadas é caracterizado por bandas de carbono (CN, C_2). Ao atingir o estágio AGB a estrela desenvolve duas regiões de reações nucleares, a que converte hidrogênio em hélio e outra que converte hélio em carbono (Carvalho, 2008). Após esta fase, a estrela passa por uma fase de intensa perda de massa, a partir de fortes ventos estelares e seus materiais processados são ejetados para o meio interestelar. É a chamada fase de pós-AGB.

Nas nuvens interestelares difusas, a poeira tem três importantes papéis na química. Primeiro, a poeira fornece uma diminuição parcial da fotodissociação e fotoionização, uma vez que oferece moderada extinção da luz da estrela. Segundo, a poeira (através do efeito fotoelétrico) acopla a energia da luz estelar ao gás e fornece a principal fonte de aquecimento. Em terceiro, os grãos de poeira permitem que a química heterogênea ocorra.

Um exemplo simples da ajuda da poeira na formação de moléculas é a formação do H_2. A taxa de destruição dessa molécula por fotodissociação em regiões opticamente finas, onde a abundância de H_2 é muito baixa, pode ser calculada com bastante precisão. A formação de H_2, na fase gasosa, é proposta da seguinte forma (Williams, 2003):

$$H + e^- \rightarrow H^- + h\nu \tag{1.3}$$

$$H^- + H \rightarrow H_2 + e^-, \tag{1.4}$$

ou

$$H + H \rightarrow H_2 + h\nu \tag{1.5}$$

O primeiro processo (Equações 1.3 e 1.4) é muito lento e o que é descrito pela Equação 1.5 é fortemente proibido de acontecer. Então, sugere-se que a formação de H_2 se dê a partir dos grãos de poeira.

1.3 Nuvens Moleculares Densas e Regiões de Formação Estelar

As nuvens moleculares são mais densas e opacas do que as nuvens difusas. Esses objetos possuem altas densidades, da ordem de $n_H \sim 10^4$ cm^{-3}, e grandes opacidades (em geral o

valor da profundidade óptica no visível é pelo menos em torno de 5).

Nesta nuvens, os grãos interestelares têm um papel duplo, (i) atuando como uma camada protetora para as espécies moleculares no interior da nuvem, pela absorção da radiação ultravioleta do campo interestelar e (ii) atuando como sítios de formação de moléculas, principalmente de H_2. Dessa forma, os processos fotoquímicos são bastante diminuídos e domina a química entre íon-molécula iniciada pela ionização do hidrogênio por raios cósmicos.

TABELA 1.1: Abundâncias moleculares das principais espécies encontradas em Órion KL e na TMC−1. Fonte: Maciel, 2002.

Molécula	Abundância
H_2	1
CO	10^{-4}
H_2O	10^{-6}
CH_3OH	10^{-6}
OH	10^{-7}
H_2CO	10^{-7}
NH_3	10^{-7}
CN	10^{-8}
C_2H	10^{-8}
HCN	10^{-8}
CH_3OCH_3	10^{-8}
CH_3CHO	10^{-8}
OCS	10^{-8}
SO	10^{-8}
SO_2	10^{-8}
CS	10^{-8}
HCO^+	10^{-8}
H_2S	10^{-8}
H_2CS	10^{-8}
HNC	10^{-9}
HCS^+	10^{-9}
HNCO	10^{-10}
$HC_{11}N$	10^{-10}

A química dirigida pelos raios cósmicos tem uma escala de tempo que depende da taxa de ionização por raios cósmicos, ζ (s^{-1}). A escala de tempo é calculada com base na

ionização de H_2 para formação de $H_3{}^+$ via equações 1.6 e 1.7. Esse passo é necessário para formar outras moléculas, como mostrado na equação 1.8.

$$H_2 \underset{c.r}{\rightarrow} H_2^+ + e^- \tag{1.6}$$

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H \tag{1.7}$$

$$H_3^+ \underset{O}{\rightarrow} OH^+ \underset{H_2}{\rightarrow} H_2O^+ \underset{H_2}{\rightarrow} H_3O^+ \underset{e^-}{\rightarrow} H_2O, OH... \tag{1.8}$$

Nessas condições, as abundâncias moleculares das principais espécies moleculares são relativamente altas, conforme pode ser visto na Tabela 1.1, representativa das regiões moleculares da Nebulosa de Orion (Orion KL, de *Kleinmann-Low*) e da nuvem escura TMC-1 (*Taurus Molecular Clouds*), em Taurus. As temperaturas nessas regiões são baixas, da ordem de 10 K, como é o caso da nuvem escura TMC-1, a qual não apresenta indício de formação estelar. Entretanto, nas nuvens moleculares mais densas, como Orion KL, as temperaturas são mais altas, em torno de 30−100 K.

As nuvem moleculares gigantes (GMC, de *Giant Molecular Clouds*) são essencialmente complexos de nuvens moleculares que apresentam intensa emissão molecular e indícios de formação estelar. São, juntamente com alguns aglomerados globulares, os objetos mais massivos da Galáxia. Exemplos de GMC são SgrB2, na região central da Galáxia, e a nuvem molecular em Órion, a cerca de 500 pc do Sol. O colapso gravitacional é um processo que pode transformar uma nuvem molecular em uma região de formação estelar.

A formação estelar afeta a nuvem molecular na qual ela ocorre. A formação de uma estrela de baixa massa, como o Sol por exemplo, é acompanhada por jatos e ventos, mesmo nos estágios iniciais (estágio proto-estelar). Esses ventos são poderosos o suficiente para redistribuir o gás na nuvem molecular e formar novos *clumps* (aglomerados de massa disforme) nos quais novas estrelas podem se formar. A formação de estrelas "massivas"(com massas em torno de dez massas solares) é acompanhada por ventos ainda mais poderosos e por intensos campos de radiação, talvez até um milhão de vezes mais intensos do que o do Sol, mas com máximo de emissão no UV. Rapidamente essas estrelas estabelecem uma zona em torno delas mesmas, a qual é altamente super pressurizada comparada à nuvem, tanto que ela se expande rapidamente conduzindo o material da nuvem. Isso significa que é difícil observar gás próximo à estrela e aprender a partir daquele gás a história de formação estelar. Entretanto, existe uma classe de objetos intermediários que nos dão algumas informações, são os chamados "*Hot Cores*". Estes são pequenos *clumps* (condensações), de cerca de 1 pc ($\simeq 3{,}08 \times 10^{16}$ m) ou menor e massas que podem chegar a centenas de massas solares, associados com a formação estelar massiva. Acredita-se que

eles sejam aglomerados densos de gás, com densidade em torno de $n_H \sim 10^7$ cm^{-3}, e temperaturas em torno de 100-200 K, onde o gás é aquecido pela radiação ou por ondas de choque. Esses *hot cores* são ricos em moléculas hidrogenadas, como H_2O, NH_3, H_2S e moléculas orgânicas maiores como metanol, etanol, CH_3CH_2CN, e têm uma grande fração de deutério, formando HDO, DCN, D_2CO e CH_2DCN.

A astroquímica do estado sólido se torna extremamente importante em regiões densas das nuvens moleculares, ou seja, nas regiões de formação estelar, onde o mecanismo de interação gás-grão devido às colisões podem se tornar dominantes. Caminhos de reação se tornam possíveis quando eram proibidos na fase gasosa. A formação de gelo nos grãos remove moléculas do gás e afeta o balanço dos elementos assim como o resfriamento. A difusão das moléculas nos gelos pode ainda formar moléculas mais complexas. Tais moléculas podem ser liberadas para a fase gasosa diretamente ou aprisionadas para serem dessorvidas mais tarde.

1.4 Envoltórios Circunstelares Frios, Nebulosas Planetárias, Novas e Supernovas

Em estágios tardios de evolução, as estrelas (massivas ou de baixa massa) desenvolvem, em geral, envoltórios que são quimicamente ativos, que se expandem e são ejetados através de ventos; é a chamada perda de massa. Dependendo da massa da estrela, esses envoltórios podem ser ricos em diferentes elementos e podem ser ejetados de diferentes formas. Estrelas com massas próximas a do nosso Sol, podem ter envoltórios ricos em oxigênio ou carbono. Em envoltórios ricos em oxigênio, a química é mais limitada e cerca de 20 espécies de moléculas já foram identificadas, a maioria inorgânica. Já em envoltórios ricos em carbono, já foram encontradas cerca de até 100 moléculas. As moléculas presentes nas atmosferas (em geral $\sim$ 2000 K) são espécies simples e estáveis tais como C_2, CH_4, C_2H_2, no caso de estrelas ricas em carbono (Millar 1998).

O estágio final de uma estrela depende basicamente de dois fatores. O primeiro é se ela é uma estrela isolada ou se tem uma ou mais companheiras (sistema binário ou múltiplo) e o segundo é sua massa inicial. A figura 1.3 mostra um esquema de como ocorre a evolução estelar dependendo da massa da estrela. Sabe-se que cerca de 60% das estrelas fazem parte de sistemas binários ou múltiplos. Se a estrela é isolada, sua evolução e, conseqüentemente, seu destino final, dependerá somente de sua massa inicial. Se a massa inicial da estrela estiver abaixo de 0,08 $M_\odot$ ela será uma anã marrom. Não será uma estrela pois nunca terá reações nucleares transformando hidrogênio em hélio ($T_{nucleo} < 8$ milhões K).

De um modo geral, as estrelas num intervalo de massa $1 < M(M_\odot) < 8$ na seqüência

principal levam a formação de nebulosas planetárias e anãs brancas (Maciel, 1999). A seqüência principal é uma região no diagrama Hertzsprung-Russell, onde a maior parte das estrelas estão localizadas. Nesta fase, as estrelas estão queimando hidrogênio em hélio através da fusão nuclear em seu núcleo. Após consumir o hidrogênio do interior, essas estrelas de baixa massa saem da seqüência principal passando pela fase de gigante e depois supergigante e ejetarão uma nebulosa planetária. Ao se resfriar, após cerca de 10^4 anos, a estrela central da nebulosa planetária terminará sua vida como uma anã branca. As estrelas de massas mais baixas, podem não alcançar temperaturas centrais suficientemente altas, contraindo-se diretamente para a fase de anã branca, sem ejetar o envelope, o que afetará a sua composição química (Veja Figura 1.3).

Existem cerca de 10^4 nebulosas planetárias em nossa Galáxia e elas receberam esse nome por parecerem com o planeta Urano, quando olhadas através de telescópios pequenos, na época de suas descobertas. A figura 1.4 mostra a nebulosa planetária NGC 7293 e é semelhante ao que se espera da morte do Sol, daqui a vários bilhões de anos.

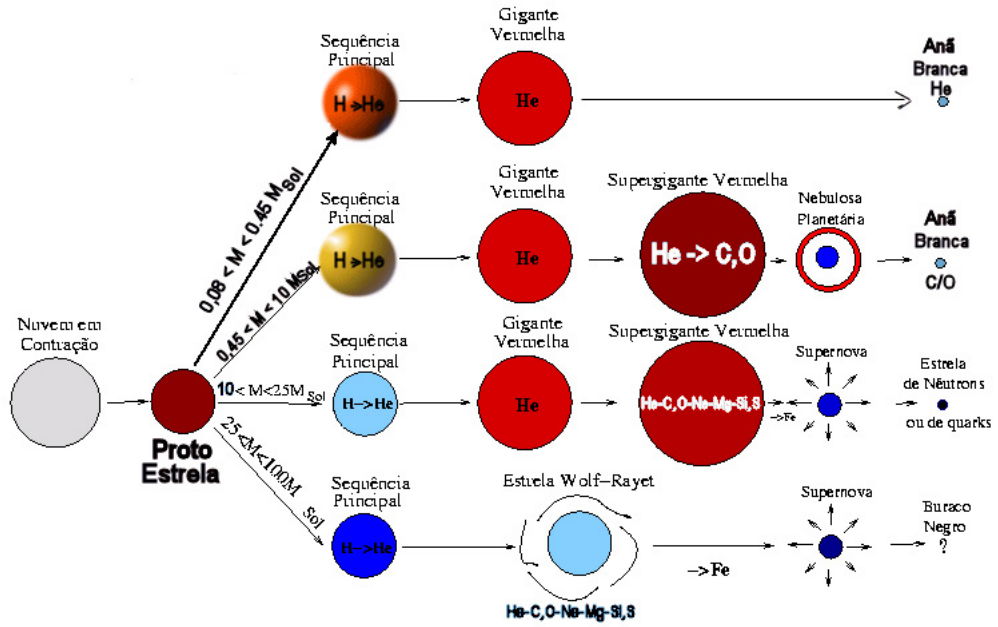

FIGURA 1.3: Esquema mostrando a evolução estelar em função da massa inicial da estrela (Adaptado de Oliveira Filho & Oliveira Saraiva 2004).

Nesses objetos existe uma boa probabilidade de a poeira estar localizada em regiões de alta excitação, e de grãos de poeira de diferentes tamanhos serem acelerados diferencialmente pelos choques. Estes objetos contêm poeira e moléculas que foram processadas durante sua evolução, e são transparentes à radiação estelar. Sugere-se que a molécula grande de hidrocarboneto policíclico aromático (PAH do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*) criseno, $C_{18}H_{12}$, detetada na nebulosa proto-planetária CRL 2688, possa ter surgido da quebra de grãos de poeira devido aos choques (Justtanont et al. 1996).

FIGURA 1.4: A Nebulosa Planetária NGC 7293 ou Nebulosa de Helix da Constelação de Aquarius. Esta imagem de alto detalhe foi criada a partir da combinação de imagens de alta resolução do telescópio espacial Hubble (HST), com as imagens de campo amplo obtidas no observatório de Kitt Peak (Arizona, EUA). Crédito: NASA, NOAO, ESA.

Conforme foi dito, a estrela central de uma nebulosa planetária evolui até uma anã branca, uma estrela compacta com uma forte gravidade. Se um sistema binário é composto por uma estrela anã branca e uma estrela gigante ou supergigante, a atração gravitacional da anã branca é tão intensa que ela suga a matéria das camadas externas da companheira (normalmente gás hidrogênio e hélio). Este material gasoso agregado forma um disco ao redor da anã branca (figura 1.5). Esse gás acaba por ser fortemente comprimido sobre a superfície da anã branca. Quando a temperatura do gás for da ordem dos 20 milhões de Kelvin ocorre uma reação de fusão nuclear que acaba por expelir de forma violenta o gás remanescente para longe, dando assim origem àquilo que designamos por Nova, produzindo as nebulosidades que freqüentemente aparecem em torno das Novas próximas de nós. Essas estrelas têm suas luminosidades aumentadas em dezenas de milhares de vezes por algumas horas. Na nossa Galáxia são observadas 2 ou 3 por ano, mas, pelas estatísticas de Novas em outras galáxias, devem ocorrer em torno de 50 Novas por ano em nossa Galáxia. As velocidades de ejeção de matéria são da ordem de 1000 km/s. Esse evento pode durar meses e após esse tempo, a estrela volta ao estágio de anã branca. Se o processo se repetir ao fim de alguns anos dizemos que temos uma Nova Recorrente. Até a presente data, foram observadas apenas algumas Novas Recorrentes, cujos intervalos entre as explosões são tipicamente da ordem de algumas décadas. Alguns estudos teóricos mostram que todas

as Novas são de fato recorrentes. O que acontece é que muitas vezes os períodos médios entre explosões medem-se não em décadas, mas em milhares ou mesmo milhões de anos.

Esse declínio de luminosidade é acompanhado por um aumento na emissão IR de poeira quente, mostrando uma assinatura de formação de poeira. Isso significa que num intervalo bastante pequeno de tempo, uma química complexa pode se desenvolver, culminando na formação de poeira. Acredita-se que existam moléculas grandes o suficiente para atuar como centros de nucleação nos quais grãos de carbono possam crescer (Rawlings & Williams 1989).

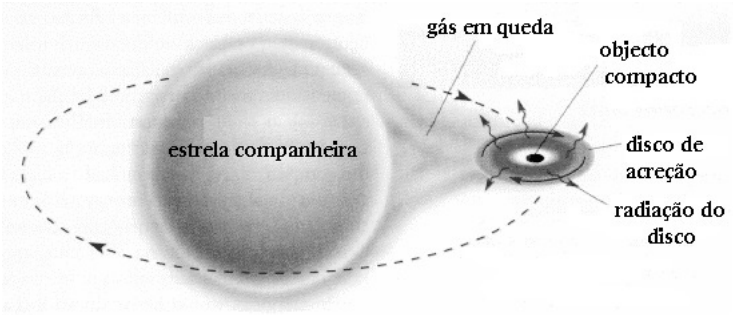

FIGURA 1.5: Esquema de um sistema binário transferindo matéria, que forma um disco de acresção em volta da estrela que recebe massa. A matéria não pode cair diretamente na estrela, por conservação de momento angular. Imagem de USP, Web 2.

Já estrelas com massas acima de 10 $M_\odot$ evoluem muito rapidamente. Por exemplo, uma estrela de 30 $M_\odot$ sai da seqüência principal em 5 milhões de anos, enquanto uma estrela de 5 $M_\odot$ leva 70 milhões de anos para sair. Depois da fase de gigantes, estrelas massivas passam para a fase de supergigantes, com temperaturas nucleares de alguns bilhões de Kelvin, suficiente para permitir reações nucleares a partir do acréscimo de partículas α, produzindo sucessivamente O^{16}, Mg^{24}, Si^{28}, S^{32}, Cl^{35}, Ca^{40}, Sc^{45}, ..., terminando em Fe^{56}. De um modo geral, de A= 1 até A = 56, a energia de ligação por núcleon E_B/A aumenta, isto é, os elementos são progressivamente mais estáveis e a formação de um núcleo mais pesado a partir de um mais leve libera energia. Para além do Fe^{56} ocorre o inverso, e a fissão dos núcleos pesados é que libera energia (Maciel, 1999). O $^{56}Fe_{26}$ tem o núcleo mais estável de todos os núcleos conhecidos. Portanto, ao atingir o ferro-56 o ciclo de produção de núcleos sofre uma parada. Não há energia suficiente para sintetizar os elementos mais pesados. Até aqui consideramos processos de nucleossíntese quiescente, correspondendo a queima nuclear hidrostática.

Se quisermos entender a formação de elementos mais pesados da tabela periódica, são necessários outros mecanismos, como os processos -s, -r e -p, que serão mais detalhados adiante. Após a formação dos elementos do grupo do Fe, essas estrelas sofrem um colapso no núcleo, produzindo uma onda de choque que leva à nucleossíntese explosiva. A parte

central da estrela vai ficando cada vez mais rica em ferro e outros metais parecidos (figura 1.6). A atmosfera da estrela vai gradualmente resfriando e o equilíbrio com a gravidade começa a falhar. O núcleo colapsa violentamente em alguns segundos, sob o peso de sua própria atração gravitacional, sem ter outro combustível para liberar energia nuclear. As camadas superiores, que chegam a conter cerca de 90% da massa total da estrela, colapsam sobre o núcleo e após comprimirem, são empurradas para fora com velocidades de milhares de quilômetros por segundos. Tanta energia é liberada num colapso de supernova, que ela brilha com a luminosidade de uma galáxia de 200 bilhões de estrelas. Depois desse espetáculo, a supernova (SN) começa a esmaecer, deixando como resíduo um núcleo extremamente compacto, uma estrela de neutrons (Oliveira Filho & Oliveira Saraiva 2004). As massas mais apropriadas estão num intervalo aproximado de 8-40 $M_\odot$. Massas muito acima deste limite levam à formação de buracos negros (Maciel, 1999).

Em temperaturas da ordem ou maiores que 10^8 K, podem ocorrer reações que produzem neutrons,como:

$$^{13}C + \alpha \rightarrow^{16} O + n, \tag{1.9}$$

$$^{17}O + \alpha \rightarrow^{20} Ne + n, \tag{1.10}$$

$$^{18}O + \alpha \rightarrow^{21} Ne + n, \tag{1.11}$$

$$^{22}Ne + \alpha \rightarrow^{25} Mg + n, \tag{1.12}$$

$$^{25}Mg + \alpha \rightarrow^{28} Si + n. \tag{1.13}$$

Esses neutrons podem ser capturados por outros núcleos, aumentando seu peso atômico e formando elementos sucessivamente mais pesados. Por exemplo, um núcleo semente, como ^{56}Fe, pode capturar nêutrons formando ^{57}Fe, ^{58}Fe, ^{59}Fe e por decaimento beta,^{59}Co, que de forma análoga produz ^{60}Ni, etc (Maciel, 1999). Esse processo de captura de nêutrons pode se dar pelo processo-s (*slow*), ou pelo processo-r (*rapid*). No processo-s, o fluxo de nêutrons é relativamente pequeno e o núcleo que captura os nêutrons sofrem decaimento beta. Com a liberação de um elétron, o novo núcleo é aumentado, e um novo núcleo estável é formado. Esse é provavelmente o processo responsável pela formação dos elementos da região central da tabela periódica. Esse processo ocorre em gigantes frias, e a captura se dá em escalas de tempo longas, com relação à escala de tempo do decaimento beta, alcançando ^{209}Bi com Z = 83. Se o fluxo de neutrons for mais elevado, o tempo médio de captura

de nêutrons decresce até se tornar inferior a escala de tempo do decaimento beta. Assim, há a formação de elementos pesados pelo processo-r, aplicável aos elementos do final da tabela periódica. Esse processo aplica-se aos nucleotídeos não alcançados pelo processo-s e àqueles além do ^{209}Bi, ocorrendo basicamente em explosões de supernovas de tipo II. Para temperaturas mais altas, pode ainda ocorrer o processo-p, em que os núcleos atômicos de elementos com A $>$ 76 capturam prótons remanescentes das reações termonucleares em temperaturas mais baixas, em reações da forma:

$$X + p \rightarrow Y + \gamma. \tag{1.14}$$

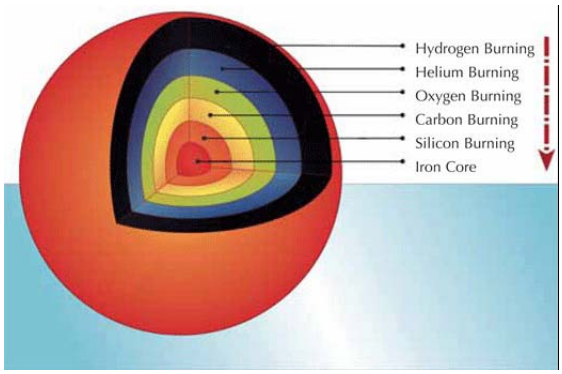

FIGURA 1.6: Esquema mostrando configuração da estrela em seu estágio final.

Acredita-se que, além das AGBs, as supernovas sejam também fontes importantes de ejeção de pequenos grãos de poeira no meio interestelar (Tanaka, 1999). Até 1999, a SN 1987A foi a única onde a nucleação da poeira foi observada (Wooden, 1996). Nas supernovas, a temperatura dos grãos ($\sim$ 200 K) é governada pelo aquecimento radiativo, enquanto a temperatura do gás é governada principalmente pela sua expansão. Se a temperatura dos grãos ejetados é mais alta do que a do gás, a nucleação não ocorre. Tanaka e colaboradores (1999) encontraram que a diferença de temperatura entre gás e poeira na SN 1987 era cerca de 50-200K, o que levou a um atraso na nucleação de 20 a 100 dias. Apesar das condições durante as explosões de supernovas, segundo Meikle et al. (1993), o espectro IR desse objeto mostrou emissão de CO (transição vibracional 2-0) 110 dias depois da explosão e foi confirmado (pela transição 1-0) 157 dias após a explosão. A emissão de SiO (1-0) foi observada 160 dias depois e desapareceu após 519 dias (Bouchet and Danziger 1993). Isso sugere que SiO tenha sido depletado dos grãos de poeira ao longo desse tempo e uma química complexa do estado sólido tomou lugar nos restos expelidos da SN 1987A um ano e meio após a explosão.

Os produtos processados que são ejetados pelas supernovas diferem daqueles das nuvens interestelares, principalmente por que o material expelido é altamente estratificado. As

camadas contendo hidrogênio e hélio são distintas daquelas que contêm carbono e oxigênio. Assim, é necessário o uso de uma química pobre em hidrogênio. A matéria ejetada é quente, densa e bastante ionizada, sendo irradiada também por elétrons rápidos produzidos *in situ* pelo decaimento radioativo. (Lui and Dalgarno 1994, 1995).

1.5 Sistema Solar

Nesta seção, estaremos dando ênfase a algumas das muitas superfícies congeladas do nosso Sistema Solar. Entretanto, vale ressaltar que situações análogas podem existir em outros sistemas planetários.

1.5.1 O Fluxo de Fótons Solar

A Figura 1.7 mostra a estrutura do Sol atual, destacando suas regiões principais (fora de escala). Pode-se notar o caroço central (região A), onde se processam as reações termonucleares, com uma espessura da ordem de 0,2 $R_\odot$. Nessa região, a temperatura chega a $1{,}6 \times 10^7$ K, e a densidade atinge um valor máximo de 150 g/cm^3. A zona radiativa (B) é mais extensa, alcançando até cerca de 0,8 $R_\odot$. A zona de convecção subfotosférica (C) vai praticamente até a superfície da estrela, uma vez que a fotosfera (D) é relativamente estreita (Maciel, 1999). Essa camada, que é a parte visível do Sol, é a parte mais bem conhecida, formando o espectro contínuo e de linhas espectrais observados.

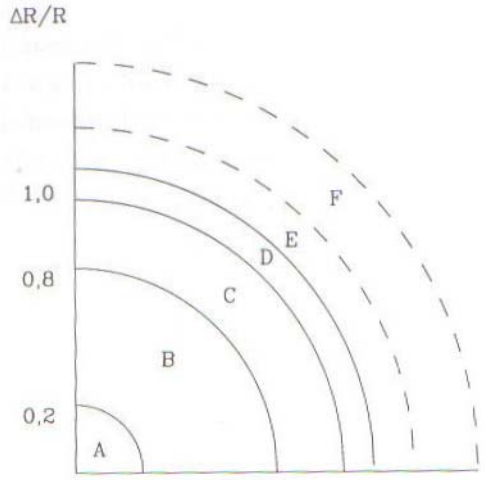

FIGURA 1.7: Estrutura do Sol atual, destacando suas principais regiões. Adaptado de Maciel (1999).

A fotosfera solar, tem cerca de 500 km de espessura, temperaturas da ordem da temperatura efetiva, em torno 5800 K (Maciel, 1999), e emite uma enorme quantidade de radiação eletromagnética: em torno de $7{,}2 \times 10^7$ watts por metro quadrado, numa esfera

com 6,50 $\times$ 10^5 km de raio. Como o fluxo da radiação cai com o quadrado da distância, a potência por unidade de área que recebemos na Terra (a 1 unidade astronômica, UA) é de 1367 W/m^2. A radiação solar abrange os comprimentos de onda que vão desde raios-X até rádio, mas principalmente entre 2000 e 30000 angstrons com o máximo de emissão no visível, em torno de 5000 Å. A figura 1.8 mostra o fluxo solar nas diferentes energias UV, UVV (ultra-violeta de vácuo) e raios-X na órbita da Terra e na órbita de Titã, adaptada de Gueymard (2004). A partir da figura, é possível verificar que o fluxo solar em Titã é cerca de duas ordens de magnitude mais baixo do que na órbita da Terra e deve diminuir conforme vai se afastando, cada vez mais, em direção aos confins do Sistema Solar. Isso pode ter, por exemplo, aumentado o tempo de vida média de possíveis biomoléculas na época da formação de Saturno, enriquecendo a quantidade de orgânicos não alterados em suas luas.

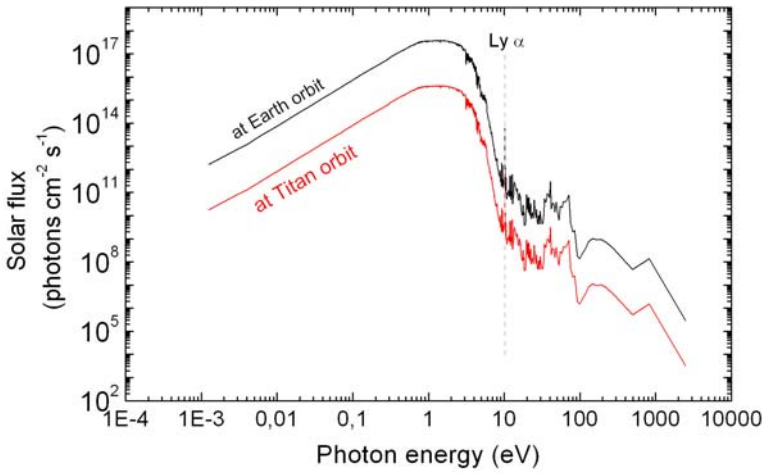

FIGURA 1.8: Espectro mostrando o fluxo solar nas órbitas da Terra e de Titã. Adaptado de Gueymard (2004).

Logo acima da fotosfera, encontra-se a cromosfera (E), que tem cor avermelhada e é visível durante os eclipses solares. Estende-se por 2000 km acima da fotosfera e é marcada pela inversão de temperatura. A temperatura cresce da base para o topo, aumentando a medida que são considerados pontos mais distantes do centro do Sol, tendo um valor médio de 15 mil K. Ainda acima da cromosfera se encontra a coroa (F), também visível durante os eclipses totais e possui uma temperatura que pode chegar até a um milhão de graus Celsius. A coroa se estende a ponto de incluir a órbita da Terra e é responsável pelo vento solar. Essas últimas regiões são praticamente transparentes à radiação emergente da fotosfera.

1.5.2 O Vento Solar

O vento solar é formado pela expansão da camada mais externa da atmosfera solar, a coroa. Esta região de plasma rarefeito, a qual está exposta à forte gravidade solar, é permeada por campos magnéticos. A coroa é aquecida pela propagação de ondas magnetohidrodinâmicas (MHD), alcançando temperaturas de cerca de 2×10^6 K. Devido às reconexões e aniquilações magnéticas, partículas carregadas, altamente energéticas, como elétrons, prótons, partículas alfa (He^{++}) e íons metálicos são ejetados da coroa solar e interagem com as atmosferas e superfícies dos planetas e seus satélites e com cometas, causando excitações, ionizações e dissociações nas moléculas desses ambientes. Processos como transferência de carga, fluorescência de raios-X e emissão bremsstrahlung também ocorrem (Pilling et al. 2006 e referências citadas).

A velocidade média de 450 km s^{-1} do vento solar corresponde a energia do íon de ~ 1 KeV u^{-1} (energia/unidade de massa atômica). O vento solar às altas latitudes heliográficas é emitido de buracos coronais, e sua velocidade alcança aproximadamente 750 km s^{-1}, correspondendo a uma energia de ~ 3000 eV u^{-1}. A composição elementar do vento solar é geralmente similar à composição solar (Grevesse & Sauval, 1998). A razão média He/H no vento solar varia entre 0,04 e 0,08, originando-se de diferentes fontes. Na tabela 1 (adaptada de Pilling et al. 2006), apresentamos alguns valores médios do vento solar. Próximo à Terra, a velocidade do vento solar varia entre 100 e 900 km s^{-1}, sendo a velocidade média 450 km s^{-1}. Aproximadamente 800 kg s^{-1} de material é perdido pelo Sol, ejetado pelo vento solar. Essa quantidade é desprezível, se comparada com a luz que sai do Sol, a qual é equivalente a $4{,}5 \times 10^9$ kg de massa convertidos em energia a cada segundo. A tabela 1.2 apresenta algumas propriedades do vento solar. A densidade diz respeito a 95% de H^+, 4% de He^{++} e traços de íons de C, N, O, Ne, Mg, Si e Fe (Pilling at al. 2006).

Na figura 1.9, apresentamos a distribuição de energia dos elétrons (Krasnopolsky et al. 2004) no cometa Halley, medida em diversas distâncias do núcleo pelas sondas Vega 2 (Gringauz et al. 1986) e Giotto (D'Uston et al. 1989), e na órbita lunar medida por um sub-satélite da APOLLO 16 (adaptada de Lin, McGuire & Anderson, 1974). O espectro de energia dos prótons devido ao vento solar na órbita da Lua também medida pela APOLLO 16 pode ser vista na figura 1.10. A energia média dos prótons do vento solar encontra-se na faixa de 1-2 keV. Tais prótons energéticos possuem energia suficiente para, por exemplo, ejetar os elétrons fortemente ligados da camada K dos átomos de C e O.

TABELA 1.2: Propriedades médias do vento solar a 1 UA. Adaptada de Pilling et al. 2006.

Propriedade	Vento solar Quiescente	Vento solar Turbulento
Densidade	$\sim$ 10 íons cm^3	$\sim$ 20-40 íons cm^3
Bulk speed	$\sim$ 450 km s^{-1} (100-600 km s^{-1})	$\sim$ 750 km s^{-1} (700-900 km s^{-1})
Temperatura do íon	$\sim 8 \times 10^4$ K	$\sim 3 \times 10^5$ K
Energia do fóton	$\sim$ 0,6 keV	$\sim$ 3 keV (1-10^4 keV)
Energia do elétron	0,3 eV (0,1-10^4 eV)	1,5 eV (0,1-10^4 eV)
Campo magnético	$3-8 \times 10^{-5}$ G	$10-30 \times 10^{-5}$ G
Fluxo de energia	$\sim$ 0,5 erg cm^{-2}	$\sim$ 15 erg cm^{-2}

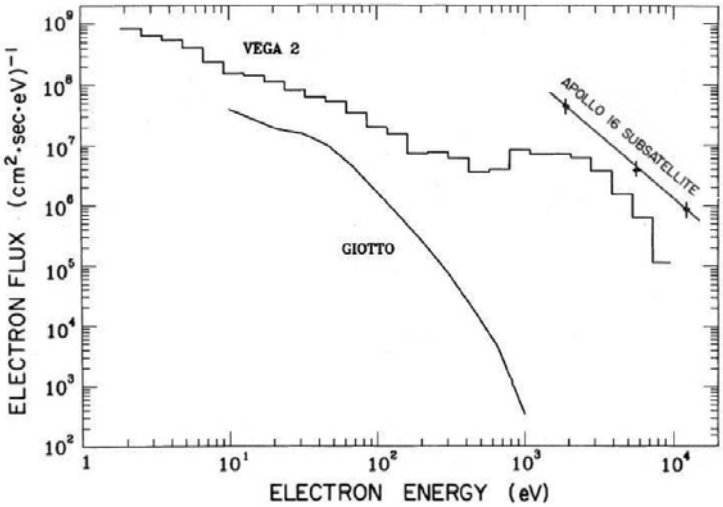

FIGURA 1.9: Fluxo de elétrons no cometa Halley medidos pelas sondas Vega 2 e Giotto e na órbita da Lua pela APOLLO 16 (Lin et al. 1974).

1.5.3 Cometas e Objetos do Cinturão de Kuiper

Na descrição mais geral, cometas são corpos pequenos do Sistema Solar compostos por uma mistura de gelo e poeira. Essa definição descreve apenas uma parte dos cometas, que é o núcleo cometário. Como em grande parte do tempo eles estão longe do Sol, ficam reduzidos a uma "bola de neve de gelo e poeira". Apenas quando eles se aproximam do Sol desenvolvem suas outras componentes: coma e cauda. Algumas sondas foram enviadas para estudar esses objetos mais de perto, entre elas a Giotto, que passou a aproximadamente 500 km do núcleo do Halley em 1986. Essa missão revelou que o cometa Halley possuía um núcleo de forma irregular (8x8x16 km^3 no tamanho). A tabela 1.3 mostra alguns compostos possivelmente detectados nos grãos e no gás do cometa Halley por espectrometria de massa (Despois & Cottin, 2005). Os níveis de segurança da detecção pelo

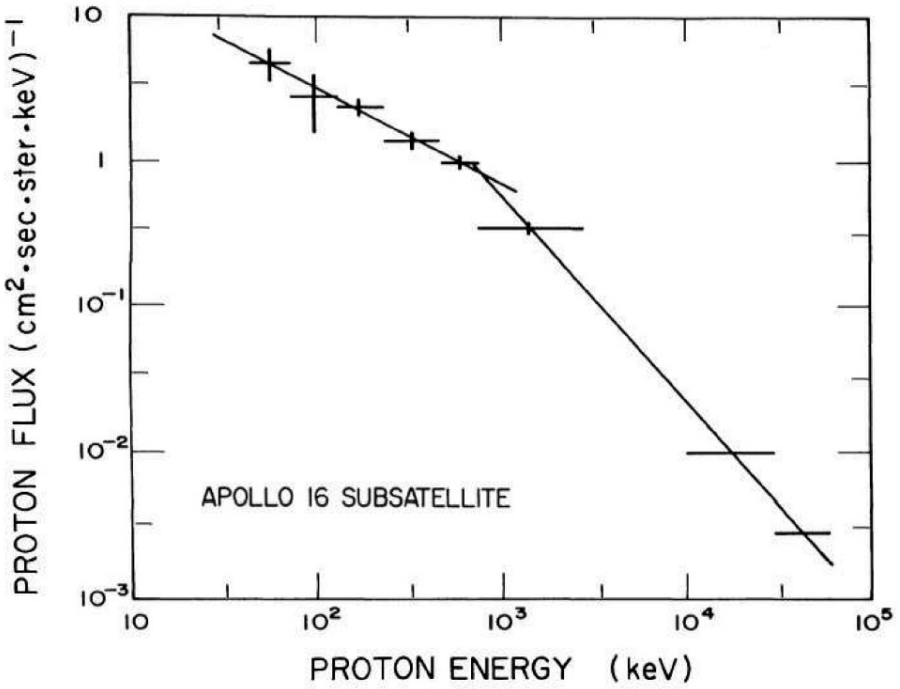

FIGURA 1.10: Espectro de energia dos prótons devido ao vento solar na órbita da Lua medido pela APOLLO 16 (Lin et al. 1974).

espectro de massa para essa tabela são estabelecidos como segue: Confirmado: Molécula foi detectada também por observações remotas; - Alto: A molécula não foi detectada por observações remotas, mas estava presente após irradiações em laboratórios de gelos cometários análogos; - Médio: Molécula detectada apenas por espectrometria de massa com bom nível de segurança. Baixa: Molécula apenas sugerida pela espectroscopia de massa com baixo nível de segurança.

A densidade do núcleo do cometa é difícil de medir precisamente. Este valor encontra-se num intervalo entre 0.5-0.9 g/cm^3 (Ball et al., 2001). Essa densidade é menor do que a do gelo de água. Usando esses valores de densidade, estimou-se que o cometa Halley tem 10^{18} g, ou seja, 1 trilhão de toneladas.

Os cometas são ricos em água e em moléculas contendo carbono, dois constituintes de extrema importância para a vida na Terra. Acredita-se que cerca de até 10 % da água e um grande percentual das moléculas carbonadas existentes no nosso planeta tenham origem cometária, numa época em que os choques de corpos menores com a Terra eram bastante constantes. Há outras teorias que dão uma importância ainda maior aos cometas, propondo que, posteriormente, os cometas possam ter trazidos elementos mais complexos para a formação da vida. Oró (1961) escreveu: *"Eu sugiro que uma das mais importantes conseqüências da interação cometa-Terra foi o acúmulo em nosso planeta de grande quantidade de compostos de carbono, os quais são transformados espontaneamente em amino-ácidos, purinas e outros compostos bioquímicos."*

TABELA 1.3: Moléculas orgânicas sugeridas a partir do espectro de massa do gás e da poeira no cometa Halley. Tabela adaptada de Despois & Cottin, 2005.

Molécula	Família	Nivel de segurança
Ácido hidrociânico	C-N-H	Confirmado
Methyl cyanide	C-N-H	Confirmado
Acetonitrila	C-N-H	Confirmado
Metanol	C-O-H	Confirmado
Formaldeído	C-O-H	Confirmado
Ácido fórmico	C-O-H	Confirmado
Acetoaldeído	C-O-H	Confirmado
Amônia	N-H	Confirmado
Ácido isociânico	C-N-O-H	Confirmado
Etano	C-H	Confirmado
Acetileno	C-H	Confirmado
Ácido acético	C-O-H	Alto
Polioximetileno	C-O-H	Alto
Eteno	C-H	Alto
Aminoetileno	C-N-H	Médio
Pyrroline	C-N-H	Médio
Pirrol	C-N-H	Médio
Imidazol	C-N-H	Médio
Piridina	C-N-H	Médio
Pirimidina	C-N-H	Médio
Pentino	C-H	Baixo
Hexino	C-H	Baixo
Butadieno	C-H	Baixo
Benzeno	C-H	Baixo
Tolueno	C-H	Baixo
Purina	C-N-H	Baixo
Adenina	C-N-H	Baixo
Oxi-imidazol	C-N-O-H	Baixo

Vários autores contemporâneos, como Delsemme (2000), Greenberg (1993, 1998) e Chyba e Sagan (1997), têm sugerido que cometas são possíveis fontes de moléculas pré-bióticas.

Os planetas do nosso Sistema Solar têm sido diferenciados (modificados) por processos

térmicos, o que os torna diferentes do que eram à época de formação. Já asteróides e cometas são mais preservados e podem nos fornecer um melhor entendimento sobre a época em que o nosso sistema planetário se formou. Acredita-se que eles sejam corpos que carregam significante informação sobre a formação do nosso sistema planetário, pois neles podem ter sobrevivido moléculas orgânicas em sua forma inicial (sem sofrer diferenciação devido à radiação ou ao aquecimento).

Um cometa se encontra na fase ativa quando se aproxima do Sol e desenvolve uma coma ao redor do núcleo, a qual consiste de um halo grosseiramente esférico de gás neutro e partículas de poeira (veja Figura 1.11). Além dessa coma, uma nuvem de hidrogênio atômico é produzido a partir de fotodissociação de algumas espécies, principalmente água; esta nuvem pode ter entre 1 a 10 milhões de km. A partir do núcleo e da coma, pode-se desenvolver três tipos de cauda: uma cauda de plasma, uma cauda de poeira e uma cauda de átomos de sódio neutro.

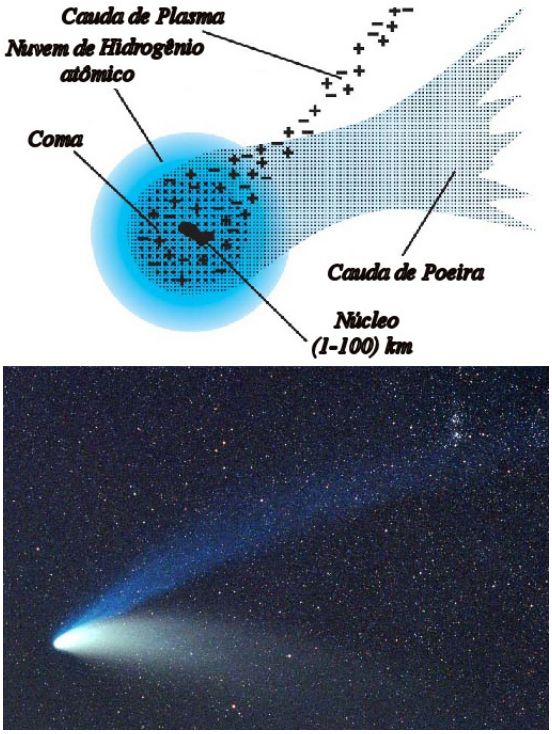

FIGURA 1.11: Topo: Esquema de um cometa ativo. O Sol estaria na direção oposta a cauda de íons, cuja forma é devida a interação com as partículas rápidas carregadas do vento solar. Despois & Cottin, 2005. Abaixo: Foto do cometa Hale-Bopp em 1 de abril de 1997. Crédito: NASA, Hale-Bopp.

A cauda de plasma é feita de íons (atômicos e moleculares) e de elétrons. Ela é quase perfeitamente oposta a direção solar. Ela é produzida pela interação do vento solar (prótons e partículas carregadas) com os íons produzidos na coma. A cauda de poeira é constituída de pequenos grãos que refletem e espalham a luz solar e que possuem diâmetro típico entre 1 e 10 micrômetros. A forma da cauda de poeira depende do equilíbrio entre a

força gravitacional do Sol e da pressão de radiação devido aos fótons da radiação solar. A terceira cauda, a de sódio neutro, foi descoberta no cometa C/1910 A1 e re-observada recentemente no cometa Hale-Bopp. Essa cauda tem uma direção similar à da cauda de poeira.

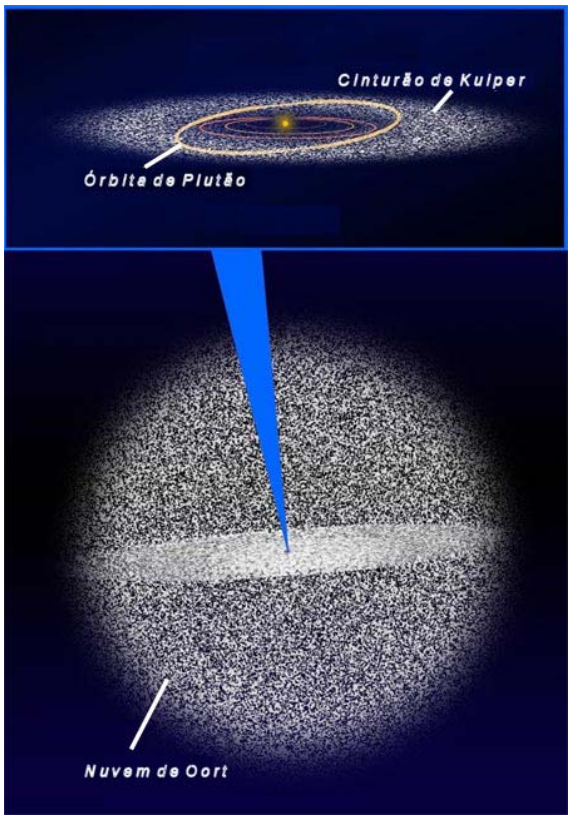

FIGURA 1.12: Esquema do Sistema Solar mostrando as órbitas planetárias, Cinturão de Kuiper e a Nuvem de Oort. Imagem: Leite, Daniel.

Os cometas podem se originar de duas regiões distintas, formando duas populações: a da Nuvem de Oort (30000 - 60000 UA) e a do Cinturão de Kuiper (30-100 UA). 1 UA (Unidade Astronômica) é a distância média Terra-Sol. A população da Nuvem de Oort se originou a partir da zona dos planetas gigantes e foi responsável pelo bombardeamento inicial do sistema solar interno. Nessa época, os cometas mantinham seus núcleos a temperaturas da ordem de no máximo 225 K (próximos a Júpiter), existindo aqueles que estavam na faixa de 50 K (próximos de Netuno). Acredita-se que os cometas vindo de Júpiter tenham chegado primeiro e que os de Netuno chegaram por último, trazendo consigo os gases mais voláteis e a maioria das moléculas pré-bióticas. Hoje em dia, esses cometas estão misturados na Nuvem de Oort e quando um cometa "novo"se torna visível, não sabemos de que zona ele se originou.

Os cometas do Cinturão de Kuiper (EKB, do inglês *Edgeworth-Kuiper Belt*) formam um grupo que possui uma órbita muito mais achatada no plano da eclíptica, indicando que eles não devem ter vindo da Nuvem de Oort, a qual possui uma simetria mais esférica

(figura 1.12). Esse cinturão de cometas se estende além de Netuno.

Próximo à região interna do Cinturão de Kuiper estão Plutão e sua lua, Caronte, os quais possuem a superfície dominada por gelo de N_2 e H_2O, respectivamente. Esses gelos, ou talvez misturas deles, podem estar presentes em outros objetos Trans-Netunianos. Plutão, Caronte e todos os objetos do EKB (EKBO, do inglês *EKB objects*) residem em um ambiente de fraca, mas constante radiação UV, raio-X e íon energéticos que levam a reações químicas na superfície de seus gelos. Entre os efeitos causados pela interação de fótons e íon energéticos em suas superfícies incluem-se mudanças na composição do gelo, na volatilidade, mudanças no espectro e no albedo. A tabela 1.4 lista materiais orgânicos gelados que foram identificados em objetos localizados próximos à borda do Sistema Solar. Os fluxos de energia foram baseados nos valores de Plutão (Johnson, 1989) assumindo uma dependência com $1/r^2$ para o fluxo de fótons UV e um fluxo constante de raios cósmicos. Os Centauros são uma classe de planetóides congelados que orbitam o Sol entre Júpiter e Netuno, cruzando a órbita dos planetas gigantes.

TABELA 1.4: Moléculas orgânicas e materiais complexos presentes no EKB. Moore et al. 2003.

Objeto	Molécula na fase sólida	Fluxo de energia Raios Cósmicos (MeV)H^+	Fluxo de energia Fótons UV
Centauros	H_2O, gelos contendo CH CH_3OH, silicatos, Orgânicos (Tolins)	$\sim 10^{\ 7}$	3×10^9 $\sim 10^{10}$
Tritão (Lua de Netuno)	N_2, CH_4, CO, CO_2, H_2O	$\sim 10^7$ $\sim 10^7$	3×10^9 3×10^9
Plutão	N_2, CH_4, CO and H_2O	$\sim 10^7$	10^9
Caronte	H_2O, NH_3, NH_3 hidratado	$\sim 10^7$	10^9
EKBO	H_2O, gelos contendo CH CH_3OH, silicatos	$\sim 10^7$	10^9

Diferenças na composição dos objetos congelados da borda do Sistema Solar podem ser entendidas, em parte, pela variação da temperatura, a qual afeta a pressão de vapor e as massas, conseqüentemente afetando a velocidade de escape. A temperatura na superfície de Tritão, Plutão e Caronte fica em torno de 30-40 K e nos EKBOs e cometas além de 40 AU é cerca de 30 K. Embora Plutão e Tritão sejam frios e massivos o suficiente para reter gelos de N_2, CH_4 e CO, voláteis similares detectados em cometas devem ter sido aprisionados no gelo de H_2O. Os Centauros são, supostamente, objetos de transição entre

os EKBOs e os cometas de curto período e estão em órbitas instáveis na região dos planetas gigantes. Suas superfícies são mais quentes do que a de Tritão e, provavelmente, depletadas em N_2, CO e CH_4, mas estas moléculas podem ainda existir se estiverem armazenadas em uma matriz de H_2O em camadas internas congeladas.

Uma característica comum a todos esses objetos é a exposição aos fótons de UV e aos raios cósmicos, principalmente H^+, He^+ e O^+, os quais vão lentamente modificando a química dos gelos da superfície (Moore et al. 2003). Fótons UV absorvidos nas atmosferas de Tritão, Plutão e Titã podem formar produtos que precipitam, caindo em suas superfícies. Já a contribuição dos fótons UV em superfícies sem atmosfera é pequena. Segundo Moore et al. (2003) a razão para isso é que a profundidade de penetração do UV nestes gelos é apenas cerca de 0,15 μm.

A influência dos prótons de MeV nas moléculas é conhecida em termos gerais. Cada H^+ ($\sim$ 1 MeV) cria um rastro de milhares de ionizações e excitações ao longo do caminho no gelo, sendo a sua energia lentamente degradada. As ionizações irão produzir elétrons secundários, os quais irão criar traços separados, excitando e ionizando ainda mais, quebrando ligações e facilitando as mudanças químicas. Para gelo de H_2O, um próton de 1 MeV atravessa cerca de 23 μm, mas prótons com energias mais altas têm maior poder de penetração. Além disso, cascatas secundárias de raios cósmicos podem penetrar dezenas de metros.

Acredita-se que durante o primeiro milhão de anos, quando a atmosfera terrestre não existia, todas as moléculas que chegavam através dos cometas eram dissociadas pelo aquecimento do impacto, o qual era suficiente para produzir grandes lagos e mares de lava fundida. A situação mudou drasticamente, quando passou a existir uma atmosfera substancial. Quando os cometas chegam no Sistema Solar interno, o núcleo perde material volátil por sublimação e decai em poeira. A poeira cometária é freada sem muito aquecimento na atmosfera superior da Terra, o que já foi provado a partir da captura dessas partículas pelo programa U2 da NASA. A partir desse programa, descobriu-se que essa poeira ainda continha muitas moléculas orgânicas, inclusive moléculas pré-bióticas. A tabela 1.5 diz respeito à comparação entre a composição dos gelos cometários e interestelares (abundâncias relativas a água) .

1.5.4 Satélites Naturais Congelados

As magnetosferas planetárias retém elétrons e população de íons que passam a espiralar nas suas linhas de campo magnético, formando um plasma. Estes íons podem surgir da atmosfera superior ionizada, do vento solar, de raios cósmicos e de atividades vulcânicas, como no satélite Io de Júpiter. Estas espécies iônicas interagem com a superfície congelada

TABELA 1.5: Comparação entre as abundâncias das moléculas presentes em gelos interestelares e cometários. Tabela adaptada de Crovisier (1998).

Molécula	Gelo interestelar	Gelo cometário
H_2O	100	100
CO	10−40	20
CO_2	10	6
CH_3OH	5	2
H_2CO	2-6	1
HCOOH	3	0.05
CH_4	1-2	1
outros hidrocarbonetos	?	1 C_2H_2 + C_2H_6
NH_3	<10	0.6
O_3	<2	?
OCS, XCS	0.2	0.7 OCS + CS + H_2CS

dos satélites produzindo vários fragmentos, os quais irão formar novas moléculas.

A superfície dos satélites galileanos Europa, Ganimedes e Calisto revelam superfícies dominadas por gelo de água (Calvin et al., 1995), materiais hidratados e quantidades menores de SO_2 (Lane et al., 1981; Noll et al., 1995), CO_2 (Smythe et al., 1998) e H_2O_2 (Calvin et al., 1995). Oxigênio molecular (O_2) foi também identificado nas superfícies dessas três luas e faz parte da atmosfera de Europa e Ganimedes (Hall et al., 1995, 1998). Ozônio (O_3) foi encontrado apenas em Ganimedes. Estas luas geladas de Júpiter experimentam significante bombardeamento por prótons, elétrons e íons, principalmente íons de enxofre e oxigênio, os quais alteram suas composições da superfície. Novas espécies são formadas, já que algumas espécies estão armazenadas (aprisionadas) no gelo e causam reações químicas entre si, enquanto outras ligações químicas se quebram e re-arranjam os átomos e moléculas ali presentes.

Titã, a lua de Saturno, é o único satélite do Sistema Solar que possui uma densa atmosfera (cerca de 1,6 vezes mais densa do que a atmosfera da Terra). A atmosfera de Titã é composta principalmente de N_2 com um pouco de metano e outras moléculas orgânicas. As emissões de CH_4 surgem principalmente entre 400−750 km de altitude e têm sido verificadas pela VIMS/Cassini (Kim et al. 2005). Entre os menores constituintes da atmosfera incluem-se as nitrilas, CO, CO_2 e outros hidrocarbonetos. Dados dos constituintes da atmosfera foram obtidos pelo UVS (Ultraviolet spectrometer) e pelo IRIS (Infrared Interferometer Spectrometer) a bordo das sondas Voyager 1 e Voyager 2 (Yung et al. 1984) e

dados de CO foram obtidos a partir de rádiotelescópios terrestres da linha CO 115 GHz (Muhlehman et al. 1984; Marten et al. 1988). A espectrometria de massa acoplada à cromatografia gasosa (GC-MS do inglês *Gas Chromatograph Mass Spectrometer*) a bordo da Huygens detectou CO_2, C_2N_2, C_2H_6 e benzeno na superfície (Niemann et al. 2005).

A Cassini-Huygens é uma nave espacial equipada para 27 tipos de ínvestigações científicas. Ela consiste de um orbitador, a Cassini, e de uma sonda, Huygens, na superfície do planeta. É a primeira sonda a orbitar Saturno e faz parte de um projeto colaborativo entre a ESA (agência espacial européia) e a NASA (agência espacial norte americana) para estudar Saturno e as suas luas através de uma missão espacial não tripulada. Foi lançada a 15 de Outubro de 1997 e entrou na órbita de Saturno no 1° de Julho de 2004. A Cassini tem doze instrumentos, enquanto a Huygens tem seis, alguns deles já citados acima. Dentre os outros estão: um mapeador de RADAR, um sistema de imagem CCD, um espectrômetro de mapeamento visível/infravermelho (VIMS, que identifica a composição química das superfícies, atmosferas e aneis de Saturno e de suas luas), um espectrômetro de infravermelhos composto (que mede a energia infravermelha das superfícies, atmosferas e aneis de Saturno e de suas luas para estudar suas temperaturas e composições), um analisador de poeira cósmica (que estuda o gelo e grãos de poeira dentro e próximo ao sistema Saturno), um espectrômetro de plasmas (que estuda o plasma dentro e próximo ao campo magnético de Saturno), um espectrômetro de imagens ultravioleta, um instrumento de imagens de magnetosferas, um magnetômetro (que estuda o campo magnético de Saturno e sua interação com o vento solar, os aneis e as luas de Saturno) e um espectrômetro de massa de íons e neutros, além de telemetria para a antena de comunicações assim como outros transmissores especiais que serão usados para fazer observações das atmosferas de Titã e Saturno, e para medir os campos de gravidade do planeta e dos seus satélites.

Um grande número de moléculas de hidrocarbonetos mais complexos foi encontrado na pesquisa da atmosfera desta Lua (Waite et al. 2005). Nela, a temperatura é em torno de 95 K, sendo algumas vezes mais quente devido ao efeito conhecido como estufa (*greenhouse*) produzido por seus gases atmosféricos. Essa temperatura é muito fria para permitir água líquida em Titã. Entretanto, eventos tectônicos no interior rico em água ou derretimentos devido a impactos e lentos recongelamentos podem levar a episódios de água líquida na superfície (Sagan et al. 1984). Há razões para acreditar que haja uma camada de água líquida no interior de Titã até hoje e que a amônia esteja misturada a ela (Saxena, 2007).

A fotoquímica de nitrogênio e metano leva à formação de moléculas complexas de hidrocarbonetos e nitrilas. A natureza orgânica da química encontrada na atmosfera de Titã sugere que essa exótica lua de Saturno possa abrigar alguma forma de vida. Precursores de aminoácidos têm sido produzidos em experimentos de laboratório que simulam a atmosfera

superior de Titã (Kobayashi et al. 2006). Os aminoácidos são os blocos fundamentais das proteínas necessárias para a vida como a conhecemos. Entretanto, vale ressaltar que a vida em outros ambientes extra-terrestres não necessariamente deve ser como na Terra. Alguns autores acreditam que a natureza do líquido na qual a vida evolui é que define a química mais apropriada. Fluidos diferentes da água poderiam ser abundantes na escala cósmica e poderiam portanto ser um ambiente no qual a bioquímica não-terrestre poderia evoluir (Bains, 2004). A natureza química destes líquidos poderia levar a diferentes bioquímicas. Uma hipótese discutida neste contexto diz respeito à bioquímica baseada em silanos em nitrogênio líquido. Esta diferente química satisfaz ao caminho termodinâmico para a vida através de diferentes mecanismos e teria assinaturas químicas diferentes da bioquímica terrestre (Bains, 2004).

Capítulo 2

Estudando Superfícies

"É provável que nossa atual compreensão da origem da vida não seja melhor do que era, há 50 mil anos atrás, nossa compreensão da origem do fogo. Podemos mantê-la e brincar com ela, mas ainda não conseguimos originá-la."

(Lynn Margulis e Dorion Sagan (2002) em "O que é vida?")

2.1 Catálise Heterogênea e Adsorção

Uma reação entre dois reagentes para formar um produto é dita catalisada quando é intermediada por uma terceira espécie, que participa do processo, mas sai inalterada no final. Tais reações são muito mais rápidas na presença do catalisador.

A catálise é dita heterogênea quando o estado de agregação do catalisador difere do estado dos reagentes, como é o caso de grãos interestelares/gelos (catalisadores) e os gases (reagentes) no meio interestelar (MI). Em todos os processos de catálise heterogênea, pelo menos um dos reagentes deverá ficar retido por um período significativo na superfície exterior do catalisador sólido (Thomas et al., 1997). Este acúmulo de matéria (moléculas ou átomos) na superfície do catalisador é conhecido como adsorção. As moléculas do gás (adsorbato) podem se aderir aos grãos (adsorbente ou substrato) de duas formas. Na primeira situação, conhecida como fisissorção ou adsorção física, os adsorbatos mantêm apenas ligações fracas com a superfície, sendo caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorbato e o substrato. A adsorção ocorre através de forças de interação moleculares que podem ser de dipolo permanente ou dipolo induzido. Tais interações caracterizam esta adsorção como adsorção de van der Waals (Friend, 1993). Na segunda, conhecida como quimissorção ou adsorção química, há formação de ligação química entre o substrato e o adsorbato. A adsorção física pode ser facilmente distinguível da adsorção química. As principais diferenças entre estes dois tipos de adsorção podem ser encontradas na tabela

2.1.

TABELA 2.1: Comparação entre adsorção química e física. Adaptada de Gomes, 2007)

Critérios	Adsorção química	Adsorção física
Energia de ativação (E)	Usualmente baixa	Zero
Entalpia de adsorção ($-\Delta H_{ads}$)	20−400 $kJmol^{-1}$	8−20 $kJmol^{-1}$
Temperatura de ocorrência	Usualmente é baixa, mas depende da energia de ativação	Usualmente baixa, mas depende da temperatura de ebulição
Zona de ocorrência	Centros ativos de alguns sólidos	Toda a superfície de um sólido
Reversibilidade	Freqüentemente irreversível	Reversível
Número de camadas adsorvidas	monocamada	multicamadas

Existem vários processos em superfície de interesse astroquímico. Alguns processos básicos podem ser vistos na figura 2.1 e incluem adsorção, espalhamento, difusão e dessorção (figura 2.1 a). Algumas moléculas podem ser espalhadas diretamente ao colidirem com a superfície e voltarem para a fase gasosa enquanto outras aderem à superfície. Se estas moléculas têm energia suficiente, elas podem difundir, migrando através da superfície até encontrarem um sítio ligante de menor energia. Algumas podem dessorver da superfície antes de alcançar tais sítios, processo conhecido como *trapping-desorption*. A probabilidade de adesão à superfície (ST, *sticking probability*) é uma medida de quão provavelmente uma molécula está apta para aderir à superfície ao invés de ser espalhada ou aprisionada por um curto período de tempo, dessorvendo em seguida. Até o momento, esta quantidade só pode ser determinada empiricamente e é um dado importante em astroquímica. Se energia é fornecida à superfície, as moléculas ligadas a esta podem difundir ou dessorver. Por exemplo, dessorção molecular pode ocorrer com o aquecimento dos grãos. Em condições de baixas temperaturas (encontradas no MI), as espécies adsorvidas na superfície tendem a formar gelos moleculares, mudando da fase gasosa para sólida, ao invés de permanecer no estado de gás-adsorbato.

As reações de catálise heterogênea para a transformação das espécies A e B em P ocorrem, geralmente, segundo dois mecanismos que estão esquematizados na figura 2.1 b. O primeiro é o mecanismo Eley-Rideal (ER), no qual a formação dos produtos ocorre quando átomos ou moléculas na fase gasosa colidem com átomos ou moléculas adsorvidas previamente. Esse mecanismo poderia explicar as reações de hidrogenação que ocorrem nos grãos interestelares, formando espécies como H_2 e H_2O e pode ser representado pela equação 2.1. Entretanto, só foi possível determinar experimentalmente que isso realmente

ocorre para um número limitado de sistemas (Zecho et al., 2002). Em um caso simples, uma espécie mais complexa (A_2B) é formada, permanecendo aprisionada na superfície ou, se a entalpia de formação for suficiente, ela pode dessorver diretamente na fase gasosa. Pode ocorrer também uma reação de substituição, na qual duas espécies são formadas (A_2 + B). Qualquer combinação dessas espécies pode permanecer na superfície ou dessorver na fase gasosa. Uma descrição mais detalhada da dessorção a nível molecular será dada mais adiante.

Já o segundo mecanismo, Langmuir-Hinshelwood (LH), mais comum em catálise de superfície, se dá pelo encontro de duas espécies já adsorvidas e pode ser representado pela equação 2.2. Neste caso, ambas as espécies estão previamente adsorvidas na superfície, uma aprisionada num sítio ligante e a outra difundindo livremente através da superfície. Quando a espécie difusora colide com a espécie adsorvida ocorre uma reação, gerando uma nova espécie (A_2B), que como no caso Eley-Rideal, poderá permanecer aprisionada na superfície, mas é geralmente dessorvida. Este mecanismo é muito usado para explicar a formação de espécies moleculares mais complexas, em caminhos de reação envolvendo radicais (tais como OH) ou átomos (O), os quais podem ter sido gerados e/ou aprisionados no gelo durante o processamento energético. Reações de substituição também são possíveis, gerando duas novas espécies (Fraser & van Dishoeck, 2004).

$$A_{adsorvido} + B_{gas} \rightarrow P \tag{2.1}$$

$$A_{adsorvido} + B_{adsorvido} \rightarrow P \tag{2.2}$$

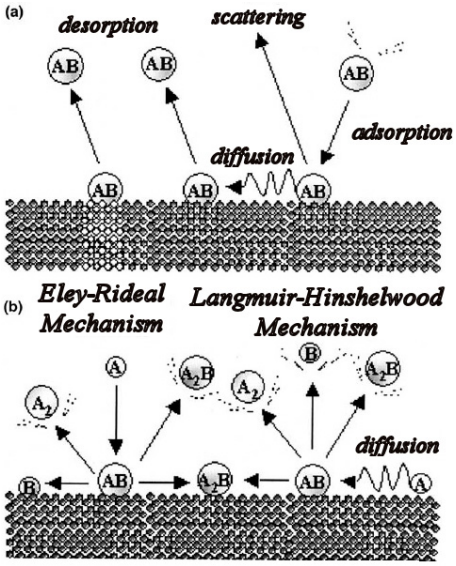

FIGURA 2.1: Processos (a) físico e (b) químico que ocorrem na superfície do gelo de um grão interestelar ou protoestelar. Adaptado de Fraser et al. 2004.

Do ponto de vista microscópico, os processos de dessorção nos ambiente astrofísicos não são muito bem entendidos. Por exemplo, devido à baixa temperatura das nuvens moleculares (∼15 K) e à alta eficiência de condensação, todas as espécies gasosas (exceto H_2 e He) estariam esgotadas pela condensação dos grãos numa escala de tempo de 10^5 anos para as densidades de gás típicas (Willacy et al. 1998). Nenhum mecanismo conhecido pode manter a população observada durante o tempo de vida de milhões de anos nesses ambientes. A falta de entendimento é tanta que as taxas de dessorção são parâmetros ajustáveis nos modelos teóricos de nuvens moleculares.

As espécies neutras na fase gasosa aderem aos grãos a partir de colisões e a probabilidade de aderir depende da substância, da temperatura e da pressão. As espécies que estão na superfície podem dessorver através da evaporação térmica, na qual átomos ou moléculas no estado líquido (ou sólido, se a substância sublima) ganham energia suficiente para passar ao estado vapor, e/ou por outros processos de dessorção não térmicos, como por exemplo a partir da radiação incidente. Nesse contexto, serão discutidos mais adiante, alguns dos mecanismos de dessorção mais usados para explicar a dessorção nos ambientes astrofísicos. Antes, porém, uma introdução à fotoionização e fotoexcitação será apresentada, já que o entendimento destes dois processos são importantes para o entendimento da dessorção.

2.2 Fotoexcitação e Fotoionização

Se a energia de um fóton (ou de um elétron) que incide numa molécula presente num material for suficiente para promover um elétron (de valência ou de camada interna) de um orbital da molécula, cuja energia é menor, para um orbital de energia maior, a molécula ficará num estado chamado de estado excitado. Esse processo é conhecido por fotoexcitação (ou excitação). Caso a energia seja suficiente para vencer as forças que mantém o elétron ligado, este pode ser ejetado, desacoplando-se completamente dos orbitais moleculares. Como conseqüência, temos uma molécula sem um elétron mais um elétron (fotoelétron) livre. Esse processo é conhecido como fotoionização (ou ionização). Num sólido, a energia cinética máxima ($E_{máxima}$) que esse fotoelétron pode adquirir é indicada pelo equação de Einstein para o efeito fotoelétrico, equação 2.3:

$$E_{maxima} = h\nu - W \tag{2.3}$$

onde h é a constante de Planck, ν é a freqüência do fóton incidente e W é a função trabalho. Como pode ser visto na figura 2.2, a função trabalho depende da energia de ligação (particular do material) do elétron aos átomos do material (ou seja, a energia mínima para remover um elétron de sua ligação atômica, potencial de ionização) e da

energia dissipada, via colisões, até este elétron atingir a superfície do material. Entretanto, vale salientar que o efeito fotoelétrico ocorre predominantemente na superfície e regiões próximas à superfície. Alguns elétrons terão energia cinética menor que $E_{máxima}$ em virtude da perda de energia que sofrem ao atravessar o material.

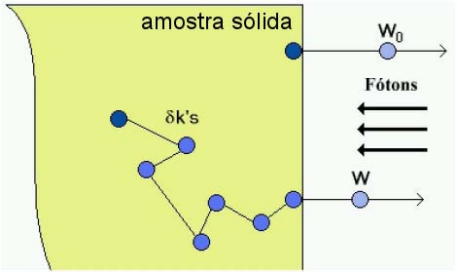

FIGURA 2.2: Esquema mostrando o caminho que um átomo pode percorrer até a superfície do material, causando diferenças nos valores da função trabalho.

A figura 2.3 mostra os processos de excitação e ionização nos orbitais de valência e de camada interna. Um estado excitado de camada interna, ou excitação de buraco de caroço, corresponde a uma situação em que o elétron é ejetado de um orbital interno (não da valência), deixando uma vacância nesse orbital. Quando o fóton incide com energia na faixa do ultravioleta, a probabilidade de absorção desse fóton por orbitais de valência é muito grande e vai diminuindo conforme há aumento da energia. Para fótons na faixa dos raios-X, há aumento da probabilidade de absorção por orbitais mais internos. Esse comportamento permite que se excite um orbital precisamente, de maneira localizada. Por exemplo, na faixa de energia dos raios-X moles, apenas elétrons de orbitais de camada interna serão excitados ou ionizados.

2.3 Relaxação Eletrônica

Após a excitação ou ionização, a molécula é forçada a buscar uma nova configuração de mais baixa energia, devido ao buraco criado. Nesse contexto, podem ocorrer vários processos de relaxação eletrônica, entre eles os dominantes: o processo Auger e a fluorescência de raio-X.

A fluorescência de raio-X e o processo Auger são eventos concorrentes e, portanto, mutuamente exclusivos. A probabilidade de ocorrência das transições Auger é favorecida para energias de ligação abaixo de 2 keV. Esta probabilidade é chamada rendimento Auger (*Auger yield*). A figura 2.4 mostra a curva de probabilidade de ocorrência do processo Auger e da fluorescência para alguns elementos químicos. Conforme o número atômico aumenta, a probabilidade de ocorrência do mecanismo Auger diminui. Nesse trabalho, os átomos envolvidos nas moléculas estudadas apresentam baixo número atômico, menor

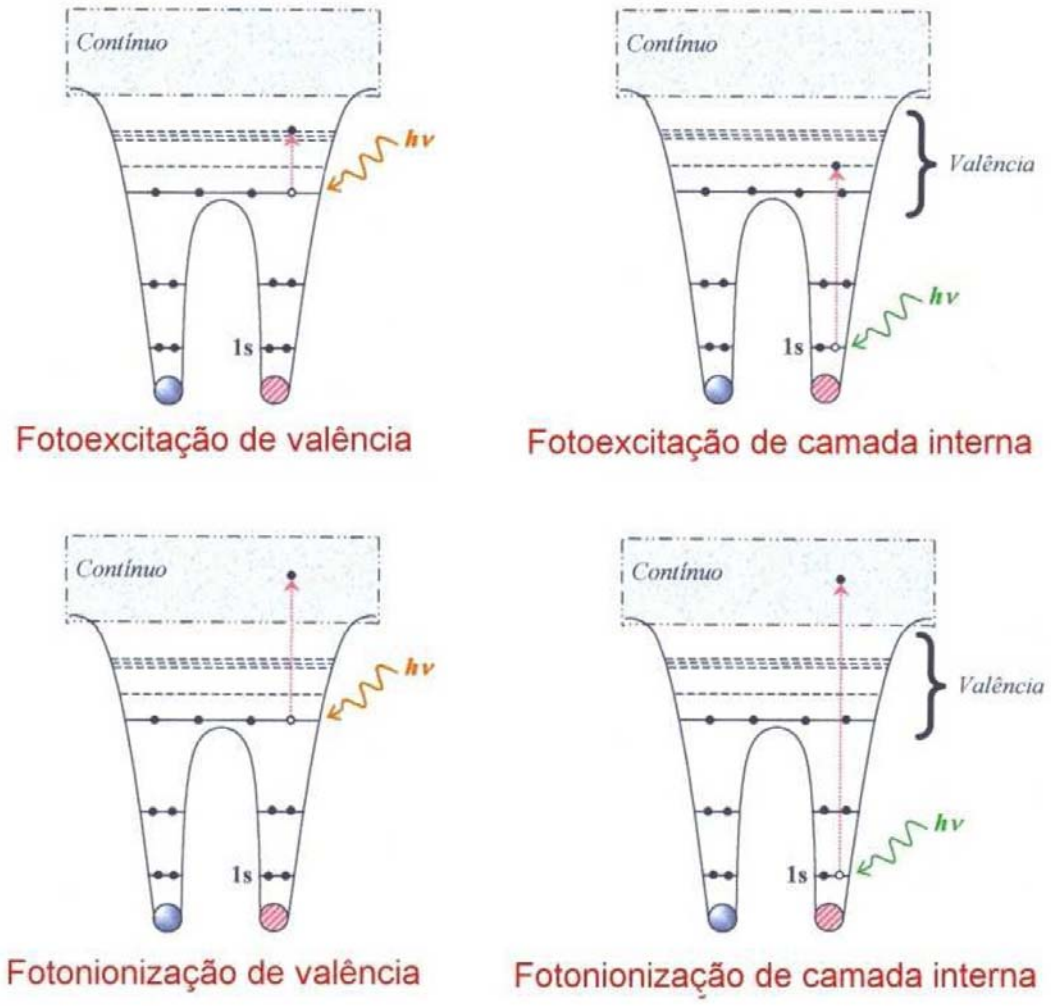

FIGURA 2.3: Esquema mostrando a excitação e ionização de valência (à esquerda) e excitação e ionização de camada interna (à direita) molecular.

que 30. Nesse caso, a probabilidade da fluorescência vai a zero e o processo Auger tem probabilidade ≈ 1.

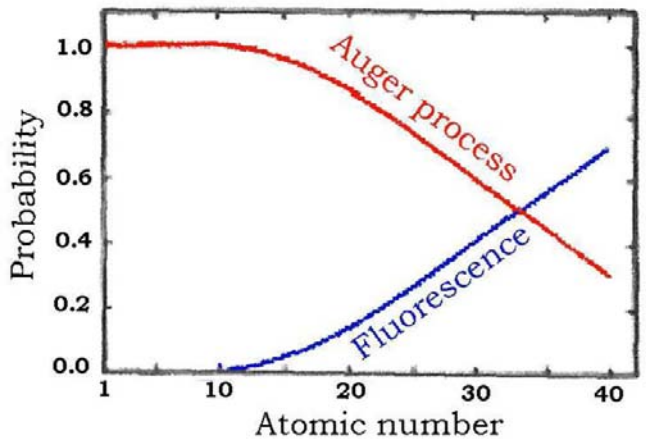

FIGURA 2.4: Probabilidade de ocorrência do processo Auger e de fluorescência em função do número atômico (adaptado de Jenkins 1999).

Um exemplo de processo Auger pode ser visto na figura 2.5. Como um exemplo didático, vamos utilizar um átomo de Berílio (Be) em condição de neutralidade. O estado atômico (neutro) do Be será tomado como referência, atribuindo-se a ele energia zero. Após a excitação (um elétron é removido do nível K, figura 2.5 b), a energia correspondente a esse estado é igual à energia de ligação do elétron removido (E_k). Neste exemplo, o único mecanismo possível de desexcitação é a emissão de elétron Auger, pois as regras de seleção de dipolo proíbem emissões de raios-X para transições que envolvam estados de mesmo momento angular (do tipo 2s-1s). A repulsão coulombiana entre os elétrons 2s na presença da lacuna no nível 1s, conduz à transição Auger representada na figura 2.5 b, resultando no íon Be^{++}. A energia no estado final é a soma das energias de ionização dos estados anteriores, denotadas por $E_{L1}(Be^0)$ e $E_{L1}(Be^+)$. Assim, a energia do elétron emitido (E_A) é dada pela equação 2.4 e é função unívoca dos níveis envolvidos, ou seja, é independente da energia do fóton incidente, que gerou a primeira vacância. Assim, cada elemento da tabela periódica possui seu conjunto de energias Auger características (Carlson 1975).

A transição exemplificada é bastante simples e é indicada por K-L1-L1 (esta notação é normalmente utilizada em raios-X). Para os elementos mais pesados, o resultado da relaxação atômica quase nunca é o nível de vácuo, e a estabilização ocorre via seqüência de emissões Auger e raios-X, resultando em estado de ionização múltipla.

$$E_A = E_K - (E_{L1}(Be^0) - E_{L1}(Be^+)) \tag{2.4}$$

A partir da figura 2.5, é possível perceber que pelo menos estados de energia de três elétrons tomam parte do processo. Portanto H, He e átomos de Li isolados não podem gerar elétrons Auger. Nos sólidos, os elétrons de valência são compartilhados e as transições Auger do tipo K-V-V ocorrem envolvendo estes elétrons.

Na prática, os cálculos para determinação das energias Auger são bem mais complexos, pois devem ser considerados alguns esquemas de acoplamento como campos magnéticos devidos aos spins e momento angular orbital das camadas parcialmente preenchidas, além das interações eletrônicas. As transições Auger mais pronunciadas, observadas na AES (Auger Electon Spectroscopy), são aquelas envolvendo orbitais vizinhos (KLL, LMM, MNN, NOO, MMM e OOO) (Dekeiser, 1973; Briggs, 1983) .

Dependendo de como ocorra o rearranjo dentro do átomo, têm-se diferentes processos Auger, sendo estes denominados de Auger Normal, Auger Ressonante e Auger Cascata, conforme pode ser visto na Figura 2.6.

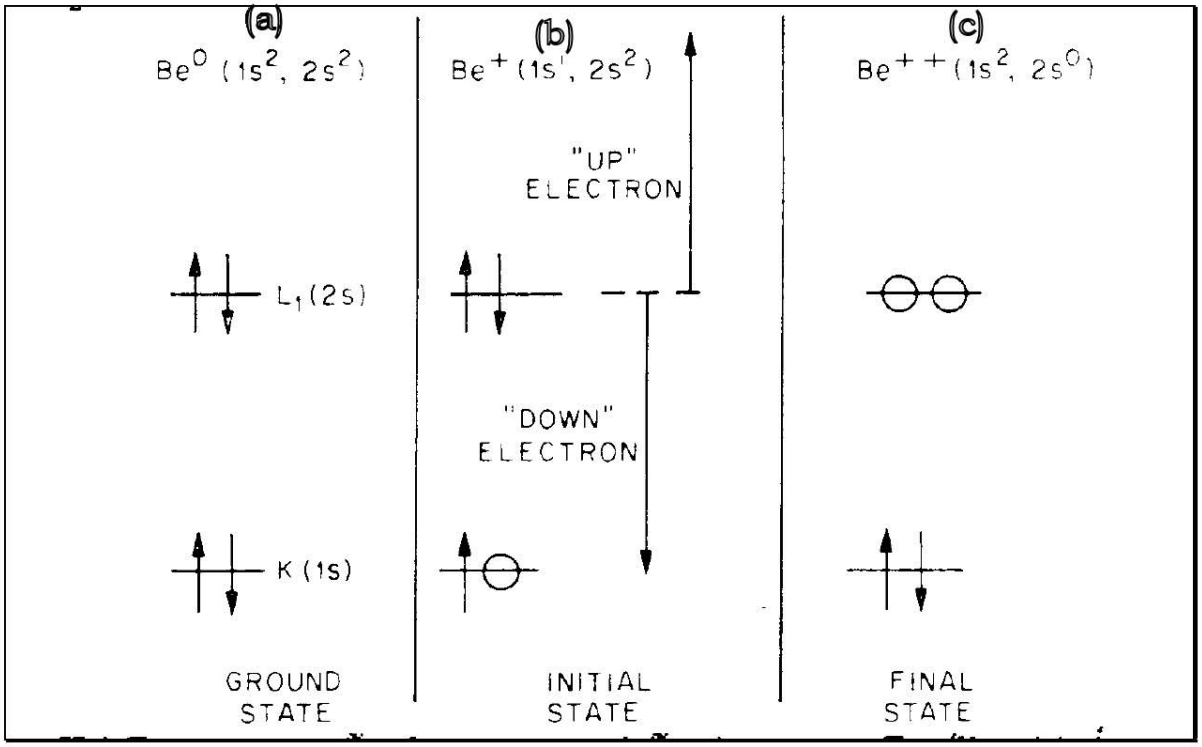

FIGURA 2.5: Esquema mostrando a relaxação eletrônica Auger do Berílio. a) Átomo em estado neutro; b) um elétron do nível 1s é removido. Um elétron do nível 2s toma o lugar do anterior, enquanto o outro é emitido como elétron Auger; c) um íon Be^{++} resulta do processo. Adaptada de Pereira, 2000.

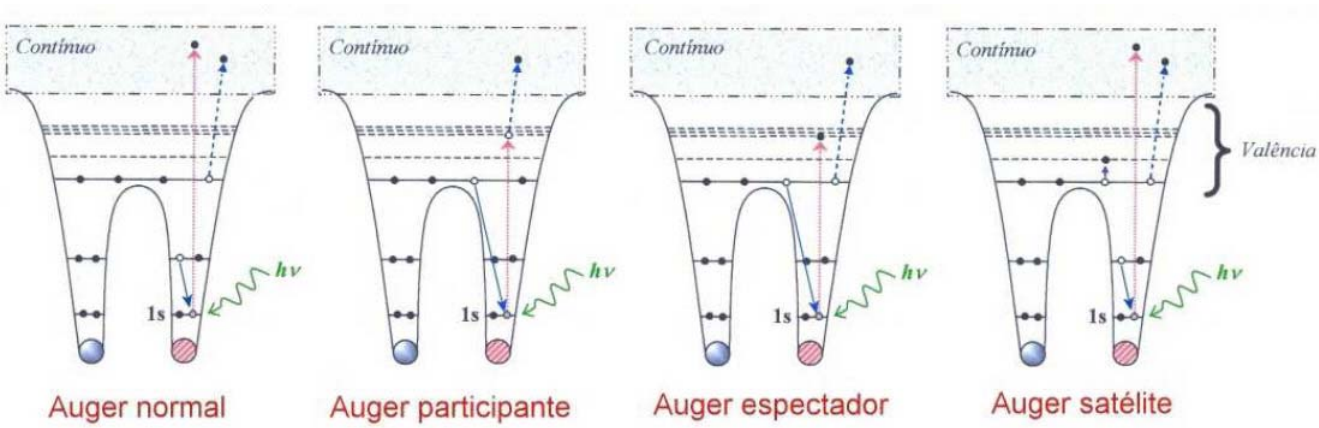

FIGURA 2.6: Esquema mostrando os diferentes processos de decaimento Auger num átomo (Hollas, 1986).

No decaimento Auger normal, um elétron do caroço é ionizado deixando um buraco. Um elétron de uma camada mais externa sofre decaimento ocupando o buraco do caroço, enquanto um segundo elétron é ejetado simultaneamente (elétron Auger normal), formando

dois buracos (2h − two holes).

No decaimento Auger ressonante, um elétron do caroço é excitado para um orbital desocupado, deixando um buraco de camada interna. Neste caso, podem ocorrer dois tipos de decaimento, uma vez que o elétron do caroço não sofreu ionização. No primeiro caso, chamado de decaimento Auger participante, o próprio elétron excitado participa no processo de decaimento, ocupando a vacância na camada interna ou sendo ejetado do sistema. Nesses processos, ocorre então a formação de um buraco e a emissão de um elétron (1h1e − one hole/one electron). No segundo caso, chamado de decaimento Auger espectador, o buraco no caroço deixado pelo elétron excitado é ocupado 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. Desta forma, temos a emissão de um elétron e a formação de dois buracos (2h1e − two holes/one electron).

Existe ainda a possibilidade da vacância na camada interna ser preenchida por um elétron de um orbital próximo. Neste caso, denominado de Auger satélite, o excesso de energia, além de promover uma ionização de elétron de valência pode excitar outros elétrons, como é mostrado na ilustração mais à direita da Figura 2.6.

2.4 Processos de Dessorção

A investigação de superfícies pode ser feita através da excitação eletrônica das espécies presentes nesta superfície através da incidência de fótons, elétrons ou íons, pois diferentes processos podem ocorrer quando há a interação da radiação ionizante com a matéria. Como já foi dito anteriormente, a incidência destas partículas leva a excitações eletrônicas que resultam em diferentes espécies, as quais geralmente são fragmentos das moléculas que constituem a superfície e que são responsáveis por vários tipos de mudanças químicas e físicas no ambiente onde se encontram. Entre essas espécies estão radicais neutros, íons positivos e negativos e elétrons secundários não térmicos (Pelc et al. 2002). Tais espécies podem ser recapturadas, sofrer reações secundárias, emitir radiação, ionizar-se e/ou serem dessorvidas. Esse tipo de dessorção, originada devido às excitações eletrônicas, é conhecida como Dessorção Induzida por Transições Eletrônicas (DIET, *Desorption Induced by Electronic Transitions*). Dentro desse conjunto, estão vários tipos de dessorção, dependendo da energia envolvida e da partícula incidente na amostra. Nesse trabalho, estaremos dando ênfase a alguns dos principais processos de interesse astrofísico, como os estimulados por fótons de raios-x moles, elétrons rápidos e lentos e íons energéticos incidentes. Detalhes podem ser encontrados em Baragiola (2005) e Pelc (2002) e referências contidas nos

mesmos.

2.4.1 Dessorção Estimulada por Fótons e por Elétrons

Dessorção estimulada por fótons é conhecida pela sigla PSD, *Photon Stimulated Desorption*. Já a dessorção estimulada por elétrons tem a sigla ESD, *Electron Stimulated Desorption*, sendo esta semelhante à PSD em termos experimentais e complementar em termos dos resultados obtidos. No caso de PSD, a partícula incidente é o fóton, enquanto que, no caso de ESD, é o elétron. Em ambos os casos, o que se forma após o impacto são íons, espécies neutras e elétrons secundários. Todas essas espécies podem dessorver ou interagir com outras na própria superfície. Entretanto, é importante comentar sobre algumas diferenças entre a excitação e a ionização estimulada por fótons e por elétrons. Na excitação e ionização estimulada por elétrons, o impacto do elétron fornece parte de sua energia e momento para o alvo (amostra). Em contraste, a absorção de fóton ressonante transfere toda a energia e momento do fóton para o sistema. Assim, a energia do elétron (E_i) pode causar qualquer excitação (ΔE) numa faixa de $0 \leq \Delta E \leq E_i$, enquanto um fóton monoenergético promoverá somente excitações referentes à $\Delta E = h\nu$. Para elétrons rápidos que sofrem espalhamento em ângulos pequenos (baixa transferência de momento), os elementos de matriz que controlam muitas das excitações são os mesmos que os de espalhamento de fótons (limite de dipolo). Assim, o feixe de elétrons atua como uma fonte de radiação branca com energia máxima de um pseudo-fóton ($E_i = h\nu$). Excitações por feixe de elétrons são então menos específicas do que excitações por fóton ressonante. Logo, os decaimentos subseqüentes às excitações são mais complexos de interpretar.

A figura 2.7 mostra o gráfico da seção de choque de ionização. A partir dela é possível observar que a seção de choque máxima é alcançada quando a energia primária dos elétrons é de 3 a 4 vezes a energia do limiar de ionização (energia necessária para excitar ou ionizar o elétron), enquanto que a seção de choque máxima para fótons é alcançada quando a energia do fóton é igual à energia do limiar de ionização. Nessa figura, a energia reduzida (U_{nlj}) é igual a $U_{nlj} = E_i/E_{nlj}$ ou $h\nu/E_{nlj}$, onde E_{nlj} é a energia de ligação de um elétron com números quânticos *nlj* e $E_i(h\nu)$ é a energia do elétron (ou fóton) incidente (Netzer et al. 1988). n é o número quântico principal, l é o número quântico secundário ou azimutal e j é o número quântico de momento angular total.

A Figura 2.8 mostra um diagrama esquemático dos processos de dessorção devidos à interação de fótons (ou elétrons rápidos) com a superfície do gelo, simulando os efeitos da radiação no gelo interestelar e cometário. Vários processos podem ocorrer, dependendo da energia incidente envolvida. Elétrons ou fótons de raio-X interagem com moléculas da superfície, excitando-as ou ionizando-as (Figura 2.8a). Fótons podem ser absorvidos

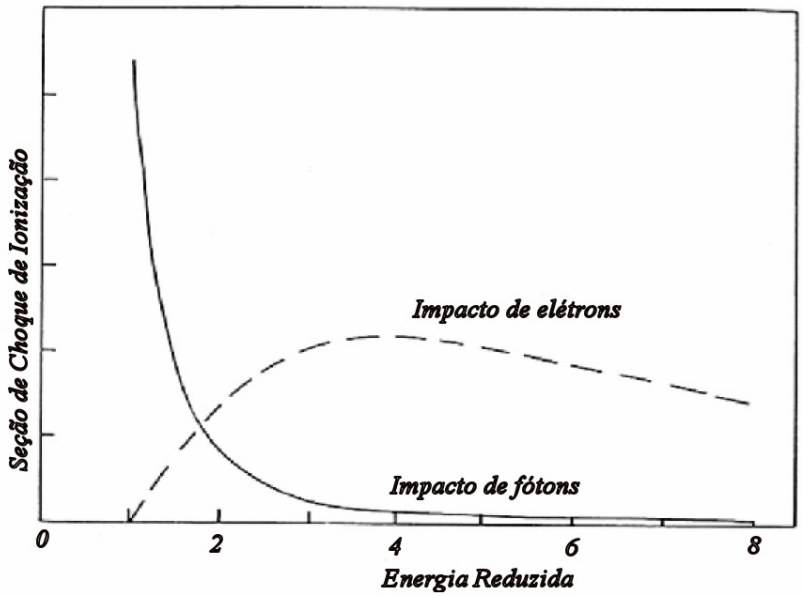

FIGURA 2.7: Seções de choque de fotoionização e de ionização por elétron em função da energia reduzida (U_{njl}). Adaptada de Silva, 2006.

e os elétrons capturados. Além disso, ambos podem ser espalhados. No caso dos fótons, estes podem também ainda ser refletidos ou transmitidos pela superfície. Se um fóton (ou elétron) incidente é absorvido (ou capturado) (t $\sim 10^{-17}$ s), ele pode promover um elétron de uma molécula da superfície para um estado excitado ou para o contínuo, criando um buraco de caroço. Como conseqüência do processo de ionização, fotoelétrons são ejetados pela superfície. Elétrons secundários são também formados. Na figura 2.8 b) após relaxação, ocorre a emissão de elétron Auger, já que o número atômico dos átomos envolvidos é menor do que 30. Na Figura 2.8 c) principalmente por causa da repulsão coulombiana dos buracos positivos nos orbitais de valência, devido ao processo Auger, ocorre dissociação molecular e dessorção. Os elétrons e fótons de raio-X incidentes interagem com moléculas apenas da superfície, não alcançando o volume. Dessa forma, os fragmentos são dessorvidos principalmente da região de interação. A energia depositada no sistema é suficiente para produzir uma transição ressonante, o que significa uma excitação localizada. O estado final nesse processo deverá ser uma quebra de ligação no sítio de excitação e a conseqüente dessorção (Andrade et al. 2007).

O primeiro modelo microscópico usado para explicar a dessorção foi o modelo Menzel, Gomer e Redhead, também conhecido pela sigla MGR (Menzel e Gomer 1964; Redhead, 1964). Esse modelo foi criado a partir da incidência de elétrons na amostra, ou seja, usando a técnica de ESD. Entretanto, o mesmo pensamento pode ser aplicado à incidência de fótons. A suposição básica desse modelo é que a dessorção seja uma conseqüência da excitação eletrônica da ligação metal-adsorbato. O processo é similar ao da fase gasosa, exceto que nesta fase, se a transição acontecer os fragmentos irão dissociar ou ficarão

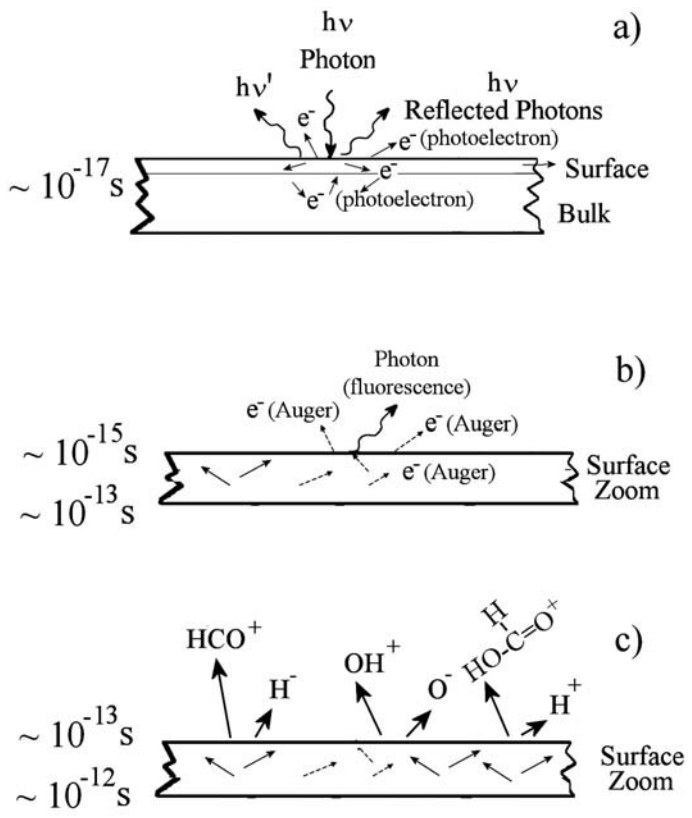

FIGURA 2.8: Esquema mostrando o processo de dessorção devido ao impacto de raios-X (ou elétrons) na superfície congelada (poeira interestelar/cometa).

ionizados. Por outro lado, no sistema metal-adsorbato, a molécula (adsorbato) pode ser neutralizada, devido à presença de elétrons livres no metal. Assim, embora os valores de seção de choque para a excitação primária sejam similares em ambos os casos, os valores correspondentes para a dessorção de íons ou espécies neutras devem ser menores do que aqueles da fase gasosa. O mecanismo básico é mostrado na figura 2.9. O potencial de interação metal-adsorbato no estado fundamental é a curva M + A. A excitação causa uma transição de Frank-Condon (linha vertical) do estado fundamental do sistema para um estado anti-ligante, curva M + A^* ou para M^- + A^+. Ao longo de M + A^*, a partícula irá dessorver como neutra ou pode viajar até encontrar uma das infinitas curvas M^* + A, através da qual ela pode ser recapturada, dependendo da energia ganha pelo átomo durante seu percurso. No caso em que há a transição do estado fundamental para M^- + A^+, o íon pode ser dessorvido através desse caminho ou ser recapturado se encontrar a curva de estado excitado na descida, antes de $d \leq d_c$ (distância crítica). Para distâncias $d \geq d_c$, o íon irá dessorver como neutro se alcançar um estado excitado. Assim, para ser dessorvido como íon ele precisa atravessar toda a curva sem ser recapturado. Nesse modelo, os íons são criados com uma energia mínima, E_{limiar}, a qual é representada pela equação 2.5.

$$E_{limiar} = E_{dessorção} + V_{ionização} + E_{cinética} - k\phi \tag{2.5}$$

E_{limiar} depende de para onde os elétrons estão indo, isto é, se para o contínuo ou para o nível de Fermi, k=0,1 ou 2. O valor máximo para íons é cerca de 15 eV e para espécies neutras é cerca de 4-10 eV. O modelo MGR funciona razoavelmente bem para ligações covalentes. Entretanto, quando o modelo MGR foi aplicado a íons e espécies neutras dessorvidos de compostos de valência preenchida (alguns óxidos, por exemplo), surgiram algumas limitações sérias. O limiar para dessorver O^+, assim como a energia cinética dos íons foram significantemente mais altos que no caso de sistemas covalentes. Feibelman e Knotek (1978) concluíram, após interpretarem os resultados de vários autores, que o limiar ocorreu a energias de elétrons incidentes que puderam ser identificadas como excitações do nível de caroço dos átomos do metal.

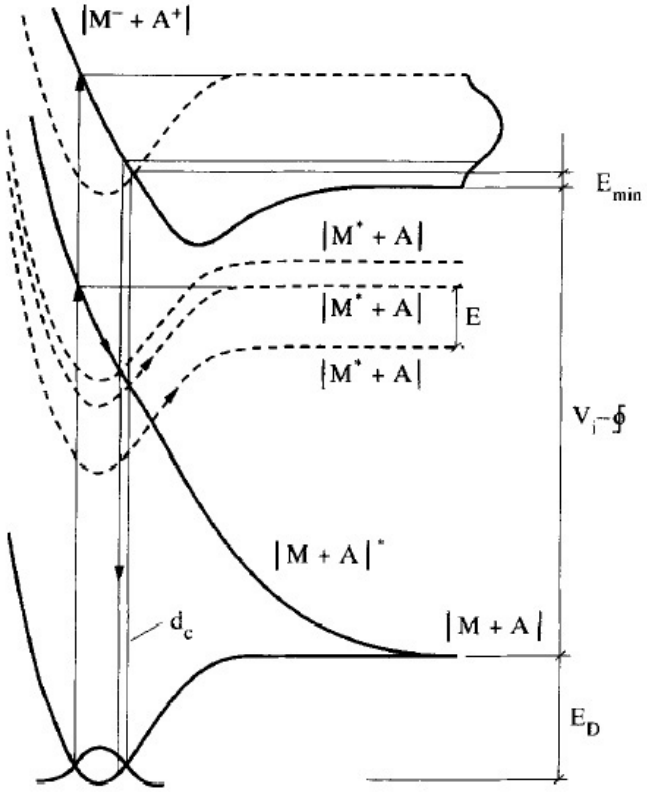

FIGURA 2.9: Diagrama esquemático da dessorção estimulada por elétrons pelo modelo MGR. Segovia, 1996.

O princípio básico do modelo KF, para ESD no caso do óxido de titânio, baseado no decaimento Auger, é mostrado na figura 2.10. A partícula incidente cria um buraco no nível 3p do Ti com energia de ligação de 35 eV. Como a banda de valência está vazia, um elétron do nível molecular 2p do O com energia de ligação de 13,5 eV decai para preencher

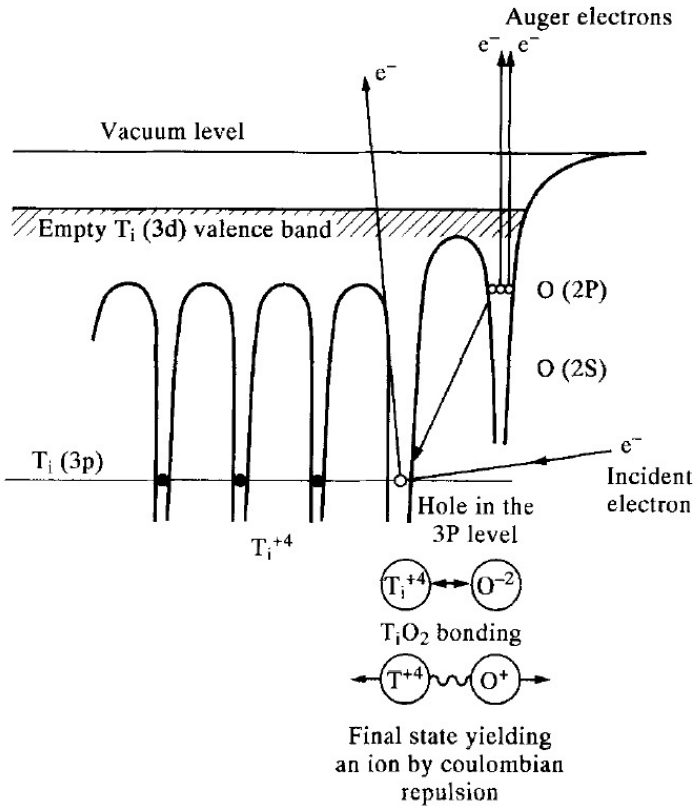

FIGURA 2.10: Esquema da ESD do modelo F-K. Segovia, 1996.

o buraco e o excesso de energia pode ser tomado para levar dois elétrons 2p do O para o vácuo. Nesta situação, $Ti^{4+} \leftrightarrow O^{+}$ está sujeito a uma força coulombiana repulsiva muito grande e finalmente o íon O^{+} é ejetado.

Mais recentemente, o modelo KF foi estendido para sistemas covalentes num mecanismo de dessorção mais generalizado, chamado de dessorção estimulada pelo processo Auger (ASD) (Menzel, 1982). Este é o modelo utilizado atualmente para explicar os processos de dessorção de íons em superfícies e tem como base, o processo Auger mencionado na seção 2.3.

Em adição à dessorção de íons estimulada por Auger, que é um processo direto, outro processo, indireto, conhecido pela sigla XESD (de X-ray Induced Electron Stimulated Desorption), pode ser responsável pela dessorção de uma parte dos íons dessorvidos. Neste caso, a dessorção de espécies da superfície ocorre devido à saída de Auger energéticos e de fotoelétrons, a maioria proveniente do interior da amostra (*bulk*) (Ramaker et al. 1988; Purdie et al. 1991). Os processos de fragmentação e dessorção pela XESD podem acontecer via excitações de valência simples e múltiplas e via ionização. O processo XESD é proporcional ao rendimento de emissão de elétrons e acontece até mesmo abaixo da borda de absorção.

2.4.2 Dessorção por Captura Dissociativa de Elétrons

A captura dissociativa de elétron (DEA, *Dissociative Electron Attachment*) é um processo muito usado para explicar a formação de íons negativos nos ambientes astrofísicos, nos quais grãos e gás estão simultaneamente presentes. Tal processo pode ser representado por $AB + e^- \rightarrow AB^{-*} \rightarrow A^- + B$, onde a molécula AB se combina com um elétron livre, dando um ânion num estado super−excitado AB^{-*}, o qual se dissocia dando os fragmentos moleculares A^- e B. Este processo pode ser representado pela figura 2.11. A molécula inicialmente no estado vibracional fundamental (azul) experimenta uma transição vertical (vermelho) para um estado eletrônico repulsivo, dissociando-se. Nos ambientes astrofísicos, esses elétrons livres possuem baixa energia (< 20 eV) e podem surgir da fotoionização das moléculas do gás e da emissão de fotoelétrons nos grãos. Esses elétrons lentos podem colidir com os grãos e serem aprisionados.

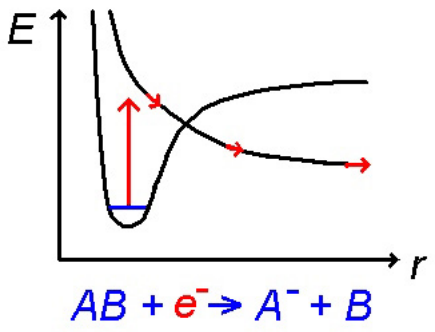

FIGURA 2.11: Esquema representando a dessorção por captura eletrônica.

Um canal que compete com o DEA na fase gasosa é o decaimento de um estado repulsivo de volta ao estado fundamental, emitindo um elétron (*autodetachment*). Nesse caso, a molécula fica excitada vibracionalmente no estado final AB com a liberação de elétron de baixa energia.

Quando a molécula dissocia, o excesso de energia cinética que o fragmento ganha pode resultar na dessorção direta. Se a DEA ocorre no volume (*bulk*, camadas mais internas do grão), o fragmento energizado irá colidir com as moléculas adjacentes e começa uma colisão em cascata. Se essa colisão é próxima da superfície - como é o caso de mantos de gelo finos - o resultado pode ser a dessorção das moléculas da superfície, principalmente moléculas neutras. DEA parece ocorrer nos gelos mais comuns e relevantes na astrofísica, incluindo CO, O_2 (Sanche, 1984), e gelo de água amorfo (Rowentree et al. 1991). Segundo Huels et al. (1995), com uma seção de choque da ordem de $\sigma \sim 10^{-17}$ cm^2, a probabilidade de ocorrência de DEA num manto de gelo com cerca de 100 monocamadas devido a esses

elétrons de baixa energia deve ser igual a 1.

2.4.3 Dessorção por Raios Cósmicos - PDMS

Raios cósmicos (ou partículas energéticas) podem provocar dessorção por aquecimento pontual (*heating spot*) ou pelo aquecimento do grão inteiro e sublimação. O aquecimento pontual (como no caso de PDMS) refere-se à dessorção não−térmica imediata das moléculas em torno do traço da partícula e assim, independe do tamanho do grão (Léger et al. 1985, Bergin et al. 1995). O tempo de vida estimado para condensados volatilizarem devido a esse mecanismo é 4 Mega-anos (Schutte, 1996). A dessorção térmica induzida pelos raios cósmicos é atrasada e resulta do aumento de temperatura do grão inteiro, devido à energia depositada (Léger et al. 1985; Watson & Salpeter, 1972). Mas novamente aqui, a taxa de dessorção é muito baixa, com uma estimativa média para dessorver as moléculas dos grãos de, no mínimo, 8 Mega-anos para um grão de 0.25 μm (Léger et al. 1985).

Um diagrama esquemático mostrando o processo de dessorção devido ao impacto dos raios cósmicos (nesse trabalho, representado por fragmentos de fissão (FF) do califórnio 252 (^{252}Cf) com a superfície congelada é apresentado na figura 2.12. Nesse caso, estamos simulando os efeitos dos raios cósmicos (partículas altamente energéticas) na superfície congelada dos grãos interestelares e cometas. Os FF têm energia (E_{FF}) $\sim$ 100 MeV e velocidade (V_{FF}) $\sim$ 1 cm/ns (> velocidade de Bohr). De um modo geral, a perda de energia do projétil pode se dar mediante dois processos físicos: perda de energia nuclear e perda de energia eletrônica (Martinez, 2003). Os dois processos podem ocorrer simultaneamente, mas um deles predomina, dependendo da velocidade do projétil. Para velocidades do projétil da ordem ou maiores do que a velocidade de Bohr, a perda de energia eletrônica é a contribuição mais importante. Neste último caso, a energia do projétil é cedida ao sistema eletrônico da amostra (energia potencial e cinética dos elétrons); constituindo-se, portanto, em colisões inelásticas entre o projétil e os demais átomos do material. A Figura 2.13 mostra a curva da perda de energia (poder de frenamento, dE/dx) para um alvo de LiF em função da energia dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf como projéteis. Esta é uma simulação feita com o programa TRIM, nas condições do nosso trabalho (Martinez, 2003).

A figura 2.12a ilustra um projétil (com carga q e velocidade v) impactando na superfície, atravessando-a no tempo t=0. O projétil perde parte de sua energia (dE/dX $\sim$ -1 keV/Å) ao longo do caminho, modificando o seu estado de carga e velocidade (10^{-16}<t<10^{-15})s. Os FF ionizam e/ou excitam as moléculas adsorvidas na superfície. A deposição de energia no sistema eletrônico acontece de duas formas: pela produção de elétrons secundários (δ) devido à interação direta com o projétil e pela interação desses elétrons secundários (que transportam parte da energia depositada para pontos mais afastados da trajetória do íon

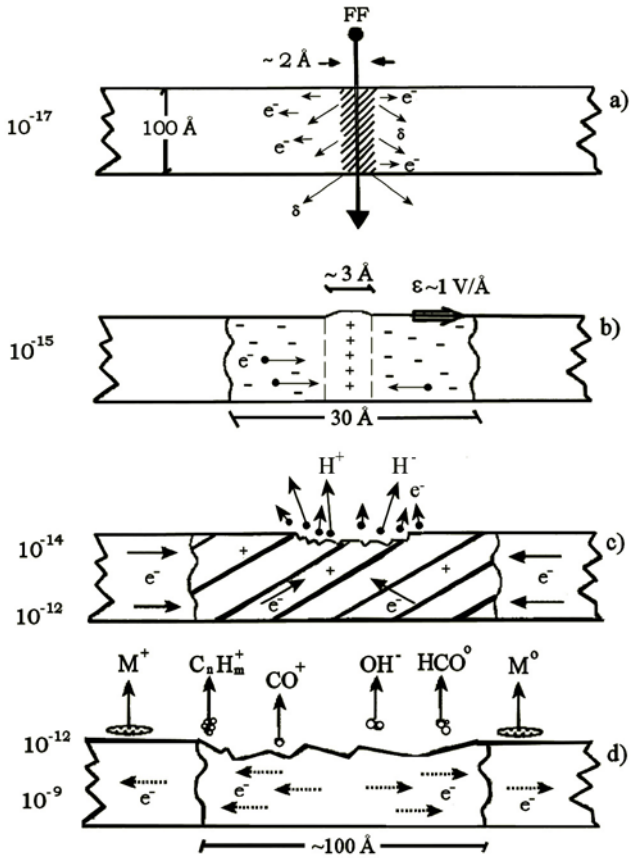

FIGURA 2.12: Esquema mostrando a interação entre os FF do ^{252}Cf em superfície congelada, simulando raios cósmicos impactando em ambientes astrofísicos empoeirados.

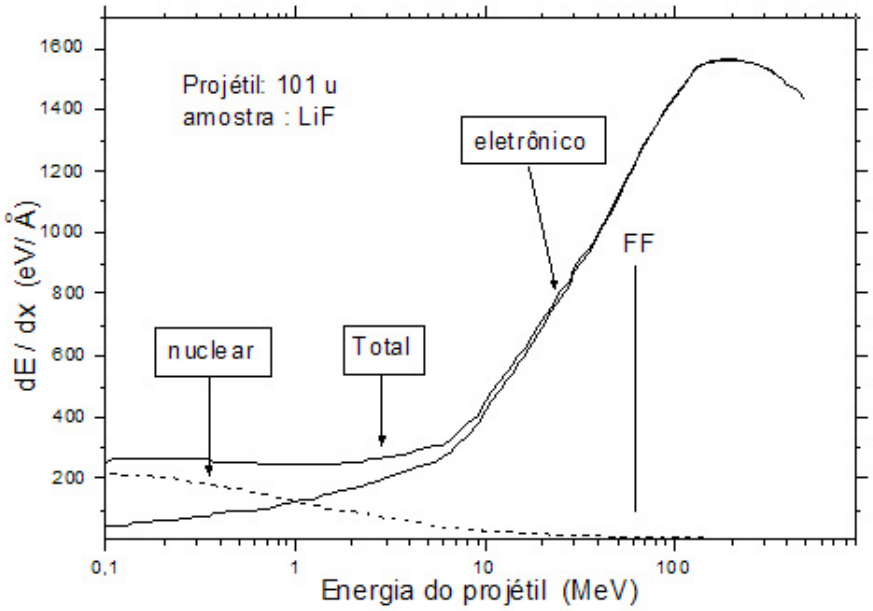

FIGURA 2.13: Curva da perda de energia (poder de frenamento, dE/dx) para um alvo de LiF em função da energia dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf como projéteis (Martinez, 2003).

dentro do material) com os elétrons do sólido. Assim, o traço é usualmente dividido em duas sub-regiões: uma positiva denominada de "infra-traço" no centro, e uma outra negativa denominada de "ultra-traço" ao redor, como mostrado na Figura 2.12b. A maior parte da energia perdida pelo projétil no impacto é transferida para o infra-traço, e o campo elétrico produzido por esse traço positivo imediatamente após a emissão dos elétrons secundários é da ordem de $\varepsilon = 1$ eV/$\mathring{A}$.

Dissociações moleculares e reações químicas podem ocorrer, causando a emissão de íons mais leves como H^+ (t>10^{-13} s). O próximo estágio é a relaxação do traço, quando as espécies pré-formadas ou espécies químicas maiores são dessorvidas num t $\geq 10^{-13}$ s, Figura 2.12d. Durante o processo de emissão, a neutralização de íons também pode ocorrer.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

"Life is almost everywhere, as long as we stay on the Earth's surface. However, if we consider the whole planet from its center to the outer reaches of its atmosphere, the biosphere will appear as a wafer-thin layer between the boiling lava and the freezing stratosphere. And if we were to ask a learned astronomer where to find life, the answer would be: almost nowhere."

(Michael Gross (2001) in: Life on the Edge.)

Como mencionado no capítulo anterior, a investigação de superfícies pode ser feita através da excitação eletrônica e conseqüente dessorção das espécies ou de fragmentos das espécies presentes nestas superfícies, devido à incidência de fótons, elétrons ou íons.

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de técnicas de dessorção induzida: a estimulada por fótons (PSD), a estimulada por íons energéticos (PDMS) e a estimulada por elétrons (ESD). Todas estas técnicas fazem uso da espectrometria de massa por tempo de vôo (TOF-MS, do inglês *Time-of-flight mass spectrometry*). Os dados de PSD e PDMS foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP). Já os dados com elétrons foram obtidos no Laboratório de Química de Superfícies (LaQuiS) do Departamento de Físico-Química, do Instituto de Química da UFRJ. Essas técnicas podem dar informações relevantes sobre a química do sistema em estudo, contribuindo para a compreensão das excitações eletrônicas fundamentais, estruturas e ligações de átomos e moléculas e para a compreensão dos processos de danos ocasionados por radiações em superfícies (degradação). Em todos os casos, foram necessárias simulações de gelos astrofísicos em câmaras de ultra-alto vácuo (UHV, *ultra-high vacuum*).

Neste capítulo, será mostrada a importância do uso da condição de UHV, o método de preparação das amostras utilizadas, alguns conceitos matemáticos necessários para o entendimento da espectrometria de massa por tempo de vôo, além dos conceitos experimentais para as técnicas de PDMS, PSD e ESD e o procedimento de tratamento dos dados.

3.1 Por que Ultra-alto Vácuo?

Segundo a definição da Sociedade Americana de Vácuo, uma região está sob vácuo se se encontra a uma pressão menor que a pressão atmosférica (Alfred, 1969), ou seja, com uma densidade menor que 2×10^{19} moléculas cm^{-3}. Dessa forma, é razoável definir diversos tipos de vácuo: baixo, médio, alto e ultra-alto vácuo, dependendo do regime de pressão em questão. A Tabela 3.1 mostra a relação entre pressão e alguns parâmetros para os vários tipos de vácuo.

TABELA 3.1: Alguns parâmetros para os vários tipos de vácuo. Adaptada de Stempniak, 2002.

	Pressão atmosférica	Médio vácuo	Alto vácuo	Ultra-alto vácuo
Pressão (Torr)	760	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
Número de moléculas por cm^3	2×10^{19}	3×10^{13}	3×10^{10}	3×10^{8}
Livre caminho médio entre as colisões (cm)	$6{,}5\times10^{-6}$	5	500	5×10^{6}

Até recentemente, simulações em laboratório de gelos protoestelares e interestelares com o intuito de estudar reações e o comportamento do interior da amostra (*bulk*) eram feitas en alto vácuo (HV, *high vacuum*) (Allamandola et al., 1999; Moore et al., 2001; Ehrenfreund et al., 2001; D'Hendecourt and Dartois, 2001). Tais experimentos, feitos a pressões em torno de 10^{-6} - 10^{-7} mbar trouxeram grandes contribuições para o entendimento dos sólidos moleculares e seus papéis na evolução química dos ambientes astrofísicos. Através de uma combinação entre experimentos de laboratório e observações, foi possível identificar as principais espécies presentes nos mantos de gelo e concluir que UV e elétrons podem gerar um número de espécies moleculares mais complexas, de relevância pré-biótica. Entretanto, HV não é ideal para experimentos que queiram determinar quantitativamente, por exemplo, taxas de reação, probabilidade de aderência (SP, *sticking probabilities*), barreiras para reações e mecanismos de reações dominantes que serviriam de base para a química do estado sólido de regiões interestelares. Um dos principais fatores é a atmosfera residual. No caso de sistemas de alto vácuo, essa atmosfera é dominada por moléculas de H_2O numa quantidade entre 90-95%. Outros contaminantes que podem estar presentes na atmosfera da câmara provenientes das paredes ou do próprio ar são nitrogênio, oxigênio, argônio e, em menor proporção, gás carbônico, neônio, hélio, metano, criptônio, hidrogênio, oxido nítrico

e xenônio. Para um sistema, por exemplo, à pressão de 10^{-7} mbar, uma monocamada de água proveniente do gás residual seria formada em 10 segundos. Se a amostra é resfriada, como fazemos em nossos experimentos, um filme fino de água congelada irá sendo formado continuamente sobre a superfície da amostra muito rapidamente, sendo muito difícil fazer uma análise quantitativa dos resultados. Além disso, temos que garantir que o feixe de radiação (seja fótons, íons ou elétrons) chegue até a amostra sem que sofra os efeitos das camadas superficiais contaminantes e que os íons dessorvidos não sejam neutralizados por estas camadas, chegando ao detector sem colidirem com as moléculas do gás residual. Dessa forma, garantimos que não haverá perda da energia inicial do feixe de radiação ionizante nem dos íons dessorvidos. Assim sendo, do ponto de vista físico-químico, a condição de UHV para o estudo de superfícies é mais do que necessária. Em geral, exige-se pressões entre 10^{-9} - 10^{-11} mbar (1 Torr $\simeq$ 1,33 mbar).

Em experimentos de UHV, a pressão de base é reduzida em ao menos duas ordens de magnitude ($< 10^{-9}$ mbar) em relação aos sistemas de alto vácuo (HV). Para alcançar tais valores, todo o sistema deve, em geral, ser exposto a um aquecimento de até 150° C para que toda água saia do sistema. Como conseqüência, a atmosfera residual passa a ser dominada por H_2 que dessorvem das paredes da câmara de vácuo. A próxima espécie molecular mais abundante é o CO. Esta atmosfera se assemelha muito mais aos ambientes interestelares e protoestelares do que aqueles em alto vácuo. Em regime de UHV, são necessários 10^4 s para que se forme uma monocamada de H_2, por exemplo, na superfície do substrato análogo ao grão. Além disso, nas temperaturas das amostras analisadas neste trabalho ($\geq$ 50 K), a probabilidade de adsorção do H_2 no gelo é zero ou quase zero, sendo impossível ser construído um filme fino de H_2 sobre a amostra de interesse.

3.2 Preparação da Amostra

Todas as amostras foram condensadas *in situ*, ou seja, foram produzidas dentro da câmara de vácuo. No interior da câmara, encontra-se um porta-amostra acoplado a um criostato de hélio (no caso de PDMS e PSD) ou a um manipulador de nitrogênio (no caso da técnica de ESD). A temperatura alcançada pelo criostato de hélio foi em torno de 50 K, e a alcançada pelo manipulador de nitrogênio chegou a 142 K. Em ambos os casos, a temperatura foi suficientemente baixa para a condensação das amostras de interesse. Um esquema que mostra o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS é mostrado na Figura 3.1. Nitrogênio gasoso super seco (pureza de 99,9 %) passa por uma serpentina imersa num *dewer* com nitrogênio líquido, ligada a um sistema de entrada e saída de nitrogênio na câmara. Este sistema serve apenas para conduzir o nitrogênio gasoso por um

tubo termicamente condutor, que está encostado na amostra. Ele encontra-se inicialmente à pressão atmosférica e, no momento do resfriamento é mantido a 2 mbar de pressão. Após cerca de 40 a 50 min, chega-se à temperatura desejada. Nesta fase, a pressão de nitrogênio pode ser diminuído para aproximadamente 1,5 mbar.

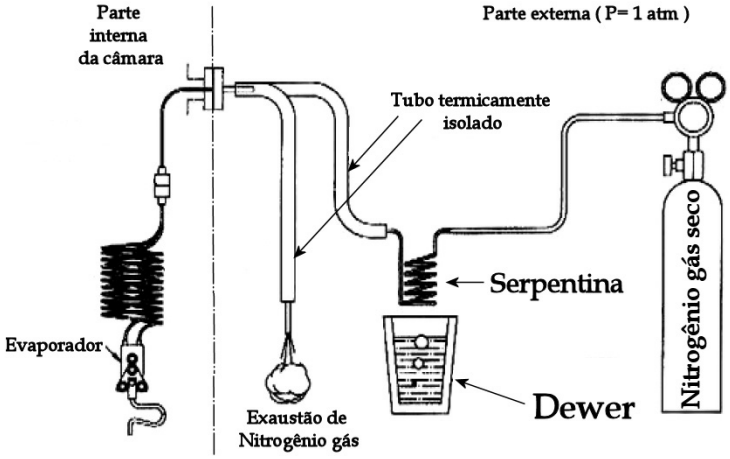

FIGURA 3.1: Esquema mostrando o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS para formação dos filmes finos *in situ*.

A Figura 3.2 mostra o esquema da linha de admissão de amostras líquidas ou gasosas usada neste trabalho. No caso da amostra líquida, que é o caso de todas as amostras utilizadas nesta tese, esta é colocada num tubo de ensaio em **(1)**. Duas válvulas do tipo *On/Off* **(2 e 2')** controlam o fluxo de gás dentro da linha de admissão. A primeira válvula **(2)**, a partir da amostra, admite a entrada do gás para a câmara **(4)**, enquanto a segunda **(2')** abre a saída para a bomba mecânica **(5)** durante a limpeza da linha.

Um becher de pirex com nitrogênio líquido é usado para resfriar o líquido dentro do tubo de ensaio. Com as válvulas **(2)** e **(2')** abertas, é feito um vácuo médio na linha de admissão, em torno de 10^{-3} mbar, mantendo a amostra congelada. Após isto, o becher é retirado e a válvula **(2')**, que controla a saída da linha para a bomba, é fechada, e a amostra volta ao seu estado natural. Então, coloca-se um becher com água quente, a fim de que a amostra evapore mais rapidamente e preencha a linha de admissão, que se encontra com a primeira válvula **(2)** aberta. Esse procedimento de resfriamento e aquecimento é repetido diversas vezes, como um processo de limpeza da linha de admissão, antes da introdução da amostra na câmara de vácuo, reduzindo a contaminação. Estando a linha totalmente limpa, com a primeira válvula **(2)** aberta e a segunda **(2')** fechada, abre-se a válvula **(3)**, que é uma válvula de ajuste fino e que controla o fluxo de gás que entra na câmara, evitando picos de pressão. Ao encontrar o substrato resfriado, o gás admitido na câmara de UHV condensa, criando um filme fino da amostra a ser analisada.

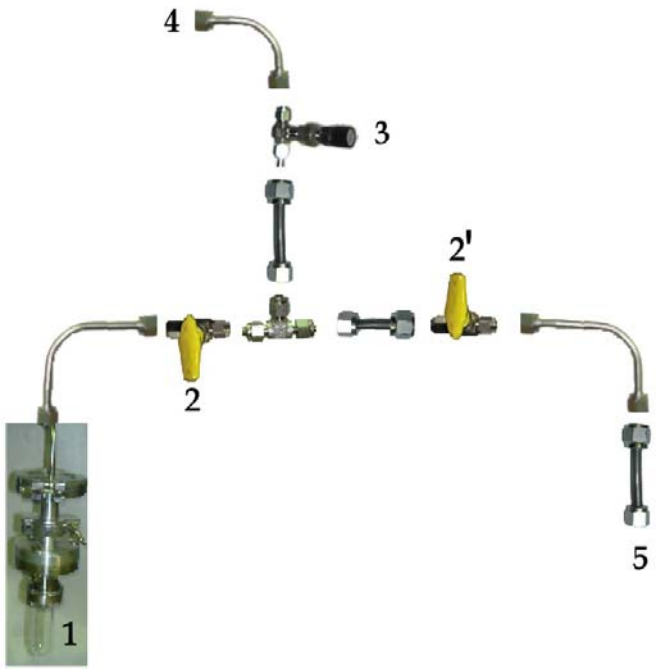

FIGURA 3.2: Esquema da linha de admissão de amostras para formação do filme fino na câmara de vácuo. (1) é o becher contendo a amostra a ser analisada. Apenas o vapor da amostra irá entrar na câmara. (2) e (2') são válvulas ON/OFF. A válvula (3) é do tipo válvula agulha. (4) é a entrada para câmara de vácuo e (5) é a saída para a bomba mecânica.

3.3 Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo

A espectrometria de massas por tempo de vôo é uma técnica poderosa microanalítica que tem sido muito usada por cientistas com o intuito de obter informação sobre o peso molecular bem como características estruturais da amostra. A partir desta técnica, é possível obter informação sobre a composição elementar de amostras, a estrutura molecular, a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas, a estrutura e a composição de superfícies sólidas e as proporções isotópicas. Os compostos podem ser identificados em concentrações muito baixas (uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas.

Os princípios nos quais a técnica de TOF-MS se baseia são simples, baseados apenas nas leis da mecânica e eletromagnetismo clássicos, e levam em consideração o fato de que íons de diferentes massas levam tempos diferentes para chegar ao detector, quando são dessorvidos simultaneamente e estão sujeitos a mesma diferença de potencial elétrico. Partículas ionizantes (fótons, íons ou elétrons) interagem com a amostra gerando elétrons e íons secundários (Figura 3.3). Os íons secundários (tanto os positivos, quanto os negativos) podem ser acelerados através de campos elétricos e magnéticos convenientes, recebendo todos o mesmo acréscimo de energia cinética na região de espessura "l", chamada de região de aceleração ou de extração. Como o movimento desses íons é retilíneo e uniformemente

variado, o tempo para atravessarem essa região é dado pela equação 3.3, onde $\boldsymbol{v}$ é a velocidade final, $\boldsymbol{v}_0$ é a velocidade inicial e $\boldsymbol{a}$ é a aceleração adquirida pelo íon:

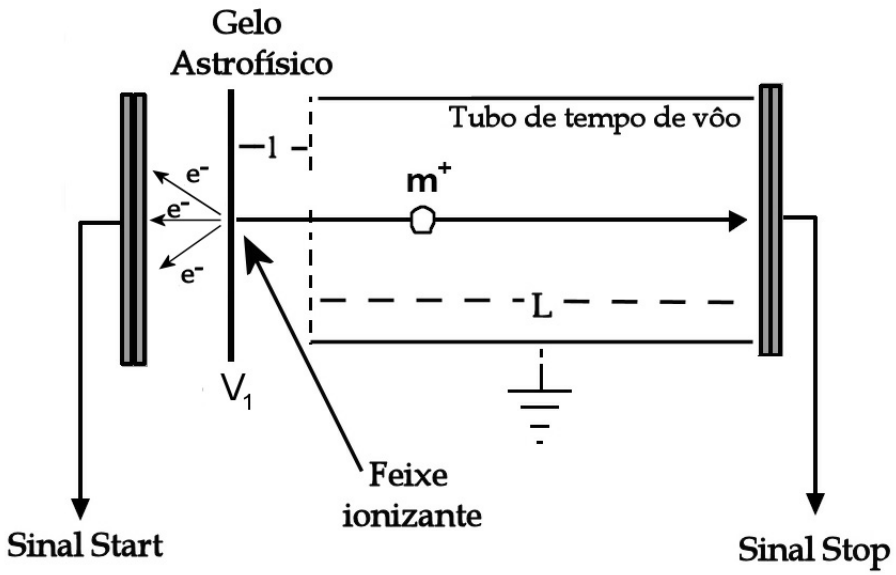

FIGURA 3.3: Esquema de um espectrômetro de massa do tipo tempo de vôo linear. Adaptado de Martinez, 2003

$$t_1 = \frac{v - v_0}{a} \tag{3.1}$$

Dessa forma, os íons de massa m e carga q são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massas (tubo de tempo de vôo). A intensidade da aceleração (a) depende da força elétrica exercida na partícula, segundo a equação 3.3.

$$a = \frac{F}{m} = \frac{Eq}{m} = \frac{q(V_1 - V_2)}{ml} \tag{3.2}$$

onde E é o campo elétrico, e (V_1 - V_2) é a diferença de potencial entre a amostra e a entrada do tubo de vôo.

Considerando que a velocidade inicial (v_o) é desprezível, todos os íons entram na região L com a mesma energia cinética, que é igual a energia potencial eletrostática adquirida pela partícula como conseqüência da diferença de potencial entre a amostra e a grade de extração (que fica na entrada do tubo de vôo). Assim, a velocidade de cada íon será dada pela equação 3.3

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{2U\frac{q}{m}} = \sqrt{2(V_1 - V_2)\frac{q}{m}} \tag{3.3}$$

E substituindo e em , obtém-se:

$$t_1 = l\sqrt{\frac{m}{q}}\sqrt{\frac{2}{V_1 - V_2}}. \tag{3.4}$$

Desta forma, íons com diferentes valores de m/q são progressivamente separados em grupos de acordo com a sua velocidade à medida que atravessam a região livre de campo entre a amostra e o detector (região L). O tempo necessário para que cada partícula atravesse L é dado por t_2 pela equação 3.5:

$$t_2 = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2q(V_1 - V_2)}}. \tag{3.5}$$

Em seguida, um detector *stop* recebe os íons que colidem nele seqüencialmente em ordem crescente de m/q, produzindo pulsos elétricos que são processados, armazenados na memória de um computador e mostrados em uma tela.

Assim, o tempo total que o íon leva para atravessar toda a região, desde que é produzido na amostra até o detector é dado pela equação 3.6.

$$t_{TOF} = t_1 + t_2 = \sqrt{\frac{m}{q}}\left(\frac{L}{\sqrt{2(V_1 - V_2)}} + l\sqrt{\frac{2}{(V_1 - V_2)}}\right). \tag{3.6}$$

Como L, V_1, V_2 e l são constantes para um dado experimento, pois são as variáveis geométricas e eletrostáticas do sistema, que permanecem inalteradas durante as medidas, a Equação 3.6 pode ser escrita como:

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}}A \tag{3.7}$$

Como pode-se perceber, os átomos ou moléculas precisam estar ionizados para que sejam detectados pela técnica de TOF-MS. Átomos e moléculas neutras não podem ser analisados por essa técnica, sendo necessário, neste caso, a utilização de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo. No presente trabalho, o espectrômetro do tipo quadrupolo foi usado apenas para monitoramento da atmosfera da câmara antes, durante e após a admissão dos gases no sistema para condensação dos filmes. A dessorção de moléculas neutras não será considerada neste trabalho.

O poder de resolução de um TOF depende do comprimento do tubo de vôo (L), da voltagem de aceleração, da distribuição inicial de velocidades e da distribuição espacial dos íons. Assim, existem diversos fatores que podem causar o alargamento dos picos, como a dispersão estatística associada aos pulsos eletrônicos *start* e *stop* e as dispersões associadas às medidas de tempo de vôo de íons de mesma massa. Dentre as causas destas dispersões, estão as incertezas sobre a localização inicial do íon na região de extração, a sua energia cinética inicial, a formação e dessorção de íons metaestáveis que quebram em vôo durante

a aceleração, os efeitos geométricos e as flutuações do campo elétrico acelerador, devido às instabilidades das fontes de tensão (Ponciano, 1996).

A detecção dos íons formados é feita através de duas placas de microcanais (MCP - *Micro Channel Plates*) na configuração chevron (forma de vários Vs paralelos). A Figura 3.4a mostra uma placa de MCP com um corte. Estas placas consistem de finas lâminas de vidro, revestidas por um filme condutor, contendo milhões de canais com diâmetros da ordem de 10 μm inclinados e paralelos. Tensões são aplicadas às faces das lâminas de forma que exista uma diferença de potencial entre elas. A configuração chevron é mostrada na Figura 3.4b. Quando os íons colidem nas paredes dos canais, elétrons secundários são gerados, acelerados e rapidamente multiplicados em seu interior por novas colisões com as paredes. A Figura 3.4c mostra um esquema de uma partícula incidente em um dos canais e os elétrons secundários que são gerados. Cada partícula que incida na primeira lâmina pode gerar cerca de 10^3 elétrons que irão incidir na segunda lâmina, gerando em torno de 10^5 a 10^6 elétrons que serão recolhidos por um anodo em cerca de um nanosegundo, produzindo um pulso elétrico capaz de ser tratado eletronicamente. Esse pulso elétrico é o sinal de saída do detector, usado como sinal de parada (*stop*) da experiência. Ele é processado mediante o uso de um sistema padrão de contagem de pulsos, constituído de um pré-amplificador, um discriminador e uma placa de aquisição. A placa recebe os sinais *stop* que são lidos e acumulados por um software. O resultado é apresentado na forma de um espectro.

3.4 A Técnica Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS

A técnica ^{252}Cf-PDMS consiste na dessorção de íons secundários a partir da incidência de fragmentos de fissão do califórnio (A = 252). A fragmentação do califórnio produz dois fragmentos de fissão emitidos em sentidos contrários. Ambos os fragmentos podem ser aproveitados usando-se uma geometria apropriada, sendo um utilizado como agente de ionização incidindo sobre a amostra, e o outro, complementar, usado como o sinal de início do experimento (*start*) ao incidir sobre um detector, quase no mesmo instante em que o primeiro atinge a amostra. Neste caso, a fonte de califórnio deve estar entre o detector *start* e a amostra. Entretanto, neste trabalho de tese, foram utilizados os elétrons emitidos pela amostra como sinal marcando o início do experimento. De maneira conveniente, os elétrons gerados podem ser acelerados na direção contrária aos íons secundários, alcançando o detector *start* quase que imediatamente após a saída dos íons secundários da amostra, dando, dessa forma, o sinal de *start* do experimento, ou seja, marcando o início.

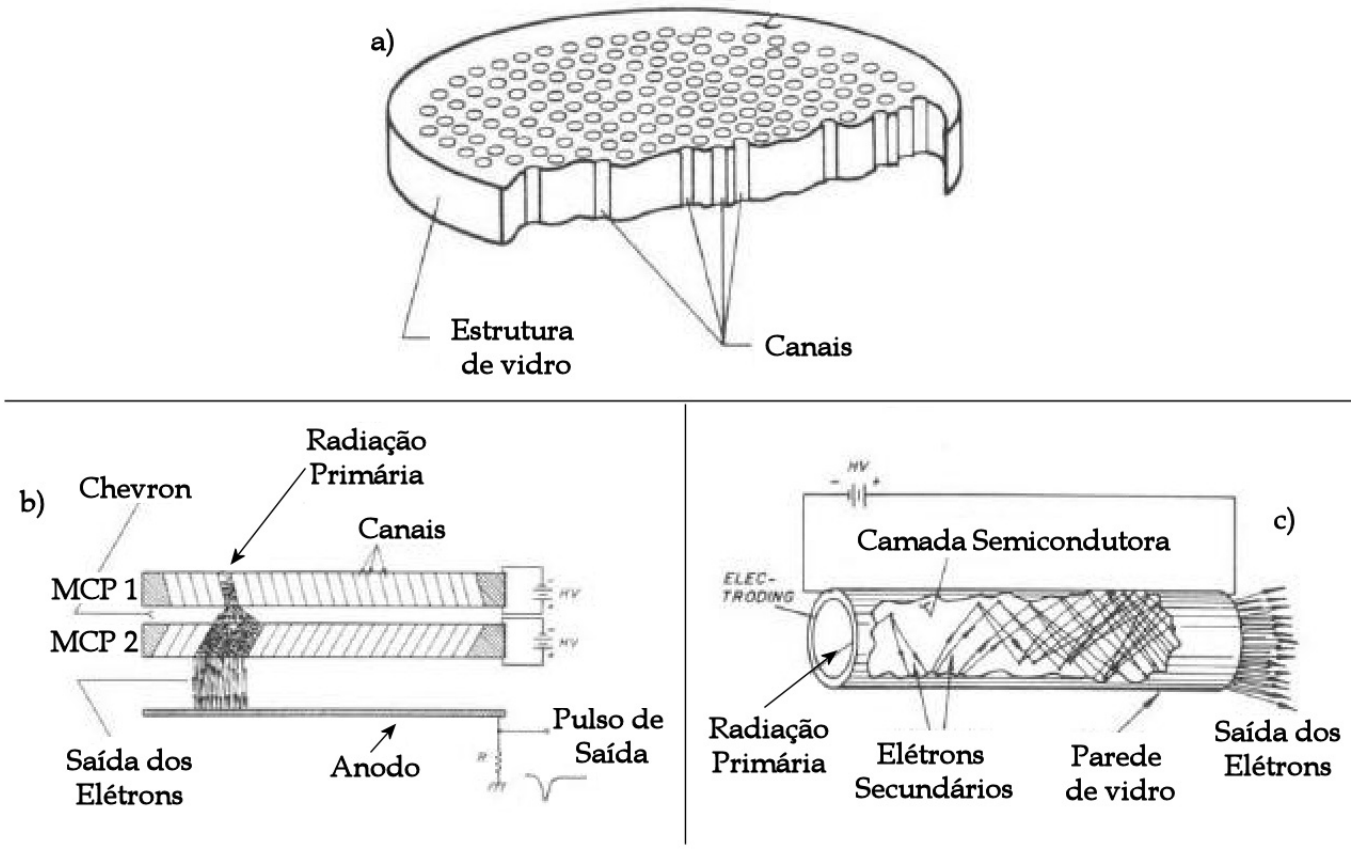

FIGURA 3.4: Em a) Esquema de um MCP. b) Esquema mostrando a configuração Chevron. c) Esquema mostrando o interior de um dos canais. A radiação incide e elétrons são gerados, sendo multiplicados cada vez mais conforme vão colidindo nas paredes (efeito cascata).

O esquema utilizado é mostrado na Figura 3.3. O uso de elétrons secundários provenientes do filme como sinal de *start* fornece uma melhor resolução do que usando os FF, já que todos os elétrons têm praticamente a mesma velocidade e não há dispersão em massa, diferentemente dos FF.

A amostra pode ser polarizada positiva ou negativamente, dependendo do que se queira analisar. Quando queremos analisar íons positivos dessorvidos, polarizamos a amostra positivamente para que estes íons sejam repelidos e acelerados na direção do tubo de vôo. Ao contrário, quando queremos analisar os íons negativos, aplicamos na amostra um potencial negativo. Nos sistemas utilizados neste trabalho, esse potencial pode ser escolhido entre de $\pm 1{,}5$ até $\pm 5{,}0$ kV.

Cada *start* pode corresponder a múltiplos sinais de *stop*, já que cada fragmento de fissão incidente no alvo pode produzir mais do que um íon secundário de massas distintas, além de fótons e elétrons secundários. O tempo de vôo de um determinado íon é definido como o intervalo de tempo entre os sinais de *start* e *stop* e já foi relacionado na seção

anterior com o quociente m/q.

3.4.1 Fonte de Califórnio

São necessários apenas $0,01$ microgramas de ^{252}Cf para uso da técnica de PDMS, o qual deve ser livre de materiais inertes, porque estes podem atenuar a energia dos fragmentos de fissão emitidos. A fonte de califórnio é preparada por evaporação ou eletrodeposição do material purificado sobre uma folha fina de metal. Essa fonte é o cerne da técnica de ^{252}Cf-PDMS.

O nuclídeo ^{252}Cf tem meia-vida de 2,6 anos e sofre decaimento por emissão de partículas alfa (96,9%) e por fissão nuclear (3,1%). No caso da fissão, o núcleo de ^{252}Cf se fissiona em dois núcleos menores, que são emitidos na mesma direção, mas em sentidos contrários. A distribuição de massa desses núcleos tem a forma de dois picos, correspondentes a 130 possíveis pares diferentes, com o pico da distribuição de massa dos fragmentos leves estando em torno do ^{108}Tc e o dos fragmentos pesados em torno do ^{144}Cs.

Durante o processo de fissão, os fragmentos de fissão são excitados eletronicamente e atingem estados de cargas cuja média é da ordem de +20. Devido à alta velocidade e ao elevado estado de carga, os fragmentos depositam uma grande densidade de energia na amostra ao longo de sua trajetória (traço nuclear).

Segundo Ponciano (1996), o fato de os fragmentos apresentarem distribuição de massa, de carga e de energia cinética não constitui problema maior nas medidas de PDMS, uma vez que o tempo de vôo dos íons secundários pouco ou nada depende dessas grandezas. Ponciano afirma ainda que a influência da distribuição de velocidades dos fragmentos de fissão sobre a resolução em massa pode ser minimizada, aproximando-se a fonte radioativa ao máximo da amostra e do detector *start*.

A Figura 3.5 mostra um esquema da câmera experimental utilizada nas técnicas de PDMS e PSD no LNLS.

3.5 A Técnica de Dessorção de Íons Estimulada por Fótons (PSD) Usando o Modo Single-Bunch

Nesse tipo de técnica, a radiação ionizante é proveniente de fótons de diferentes energias e, moléculas neutras, cátions e ânions são dessorvidos da superfície, sendo os íons detectados por um espectrômetro do tipo TOF. Toda a instrumentação necessária é bastante similar à usada na técnica de PDMS. Tal como os experimentos de PDMS, os experimentos de PSD foram realizados no LNLS.

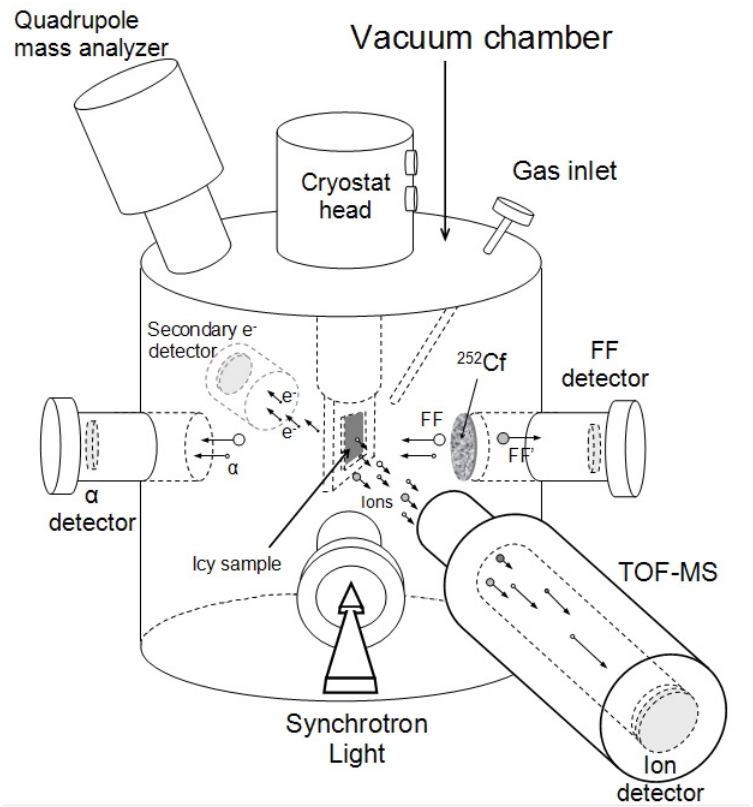

FIGURA 3.5: Diagrama esquemático da câmara experimental usada nos experimentos de PDMS e PSD, contendo um espectrômetro de massa do tipo TOF, um criostato, detetores de partículas α, de elétrons secundários e de FF e um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo.

No caso de PSD, a fonte de radiação ionizante é um feixe de fótons, que pode ter a freqüência espectral que seja conveniente para a análise. No trabalho aqui apresentado, foi usado um feixe de fótons com energias no intervalo dos raios-X moles, cobrindo a borda 1s do oxigênio. Uma outra diferença é que no caso do PDMS, o *start* é dado ou pelos elétrons que saem em sentido contrário ao dos íons dessorvidos, ou pelos fragmentos complementares àqueles emitidos em direção à amostra e, no caso de PSD, o início (*start*) é marcado por pulsos da própria luz síncrotron, sendo esta utilizada no modo single-bunch. Todo o restante é similar. Após a dessorção, os íons são acelerados em direção ao tubo de vôo e detectados pelo detector *stop*.

O uso da técnica de PSD, com o emprego da luz síncrotron, é mais seletivo uma vez que com ela pode-se escolher o local de quebra da molécula, possuindo seletividade elementar e local. O modo single-bunch oferece algumas vantagens em relação ao modo multi-bunch. No modo multi-bunch, usa-se um chopper (cuja resolução em massa é dada principalmente pela largura da fenda do chopper e de sua velocidade de rotação) ou um potencial de extração pulsado (cuja resolução em massa pode ser melhor, dependendo principalmente

da largura do pulso e da alta voltagem de extração aplicada). Em geral, consegue-se um pulso com largura entre 100 e 200 ns. Uma melhora na resolução em massa pode ser obtida no modo single-bunch, usando a natureza pulsada da própria radiação síncrotron. No LNLS, o modo single-bunch do anel de armazenamento possui um pulso com período de 311 ns e uma largura à meia-altura (FWHM) de 60 ps.

Tanto em PDMS quanto em PSD, a pressão de base da câmara esteve em torno de 2×10^{-8} mbar, a qual aumentou duas ordens de magnitude quando o gás foi introduzido na câmara para condensação (T$\sim$ 56 K). A espessura máxima do filme foi da ordem de μm. Um termopar foi utilizado para determinar a temperatura do alvo. Devido às condições de temperatura e pressão na câmara, o gelo formado deve ter-se formado sob a forma amorfa, a qual supõe-se ser similar ao gelo astrofísico.

3.6 A Técnica de Dessorção de Íons Estimulada por Elétrons (ESD)

Nesta técnica, o processo de detecção dos íons é idêntico ao apresentado nas técnicas de PDMS e PSD, o que difere na experiência é o feixe de radiação ionizante, o modo de extração dos íons negativos e o modo de resfriamento da amostra.

Os experimentos que utilizaram esta técnica foram desenvolvidos no Laboratório de Química de Superfícies (LaQuiS), localizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, (veja Figura 3.6). Uma apresentação bastante detalhada sobre todo o aparato experimental do LaQuiS pode ser encontrada em Mendes (2006). Em resumo, um feixe de elétrons gerado a partir de um canhão de elétrons, ELG-2 (Figura 3.7a, da Kimbal Physics, juntamente com a sua fonte EGPS-2 Figura 3.7b), incide sobre a amostra. A energia do feixe de elétrons pode variar de 5 a 1000 eV. Esse feixe pode ainda ser contínuo ou pulsado. Para o segundo caso (que é o usado neste trabalho), um pulsador Hewlett Packard (HP), modelo HP 8116A, 50MHz, é utilizado. A amostra pode ser carregada com potencial de até +5 kV no modo contínuo ou até $\pm$3 kV no modo pulsado. No modo pulsado é usado um gerador de pulsos de alta tensão da Avtech que pode gerar um pulso de 0 a $\pm$3 kV de amplitude, com largura de pulso de 200 ns a 2,5 μs e numa faixa de freqüência de 1 Hz a 10 kHz. Neste trabalho, foi utilizado o modo contínuo de polarização da amostra para análise dos íons positivos e o modo pulsado para a análise dos negativos. O canhão de elétrons disponível em nosso laboratório possui energia máxima de 1000 eV. Desta forma, esta é a energia máxima com que o feixe de elétrons pode incidir na amostra, se a amostra está a 0 V. Entretanto, os íons negativos formados devem ser repelidos da amostra para que dessorvam e um potencial negativo deve ser aplicado a esta,

diminuindo a energia dos elétrons incidentes. O potencial aplicado para repelir os íons negativos formados também repele os elétrons do feixe. Então existe um compromisso entre o potencial de repulsão que se aplica na amostra para se obter um bom espectro e a energia com que o elétron incide na amostra. No nosso caso, isso só foi resolvido pela aplicação de um potencial pulsado na amostra.

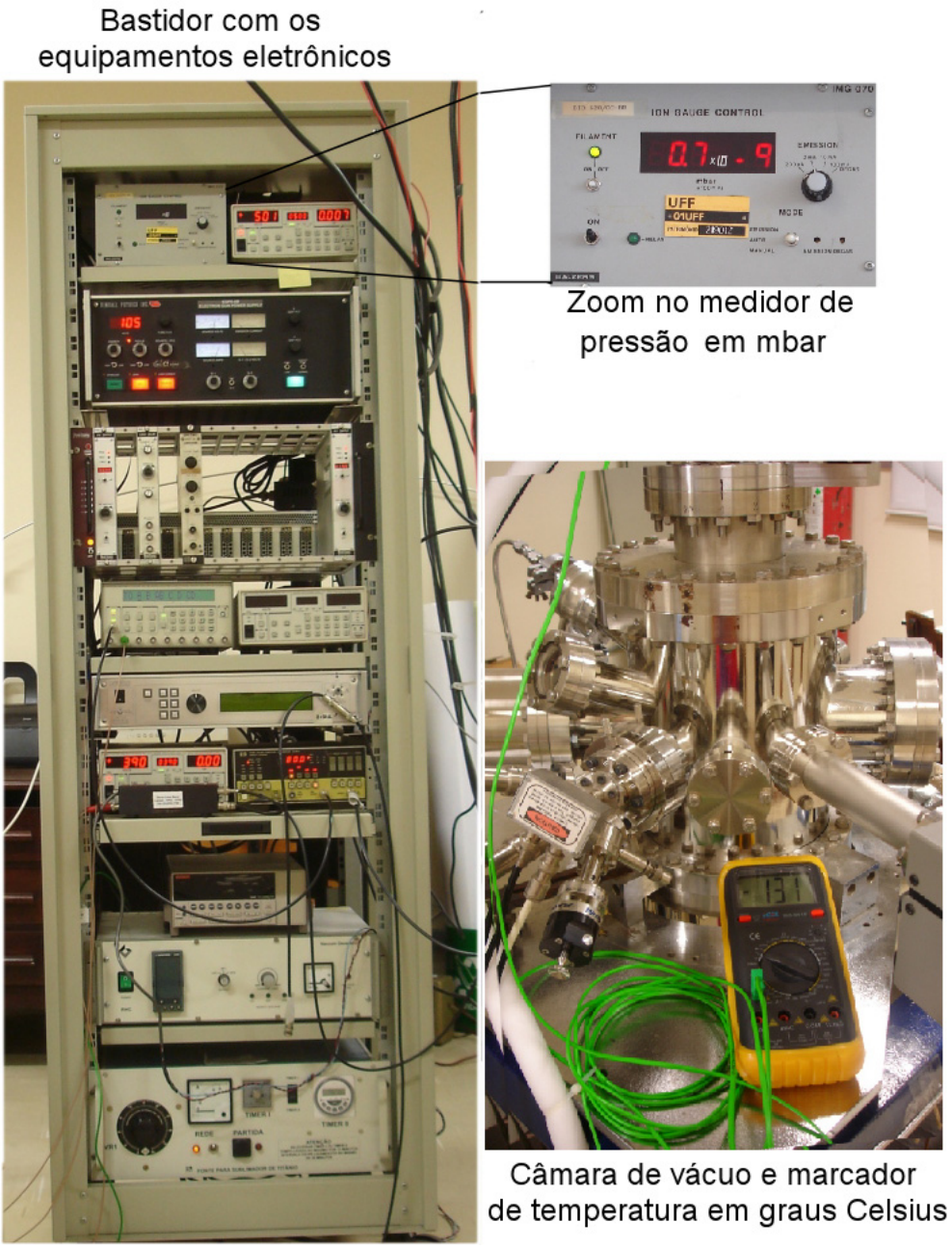

FIGURA 3.6: À esquerda, o bastidor com os equipamentos eletrônicos necessários para as medidas de ESD. À direita, no topo, um zoom no medidor de pressão. À direita, embaixo, a câmara de ultra-alto vácuo.

Após os íons (tanto positivos, quanto negativos) serem dessorvidos, estes são acelerados

na direção do tubo de vôo e detectados por dois MCP na configuração chevron, conforme já detalhado nos casos anteriores.

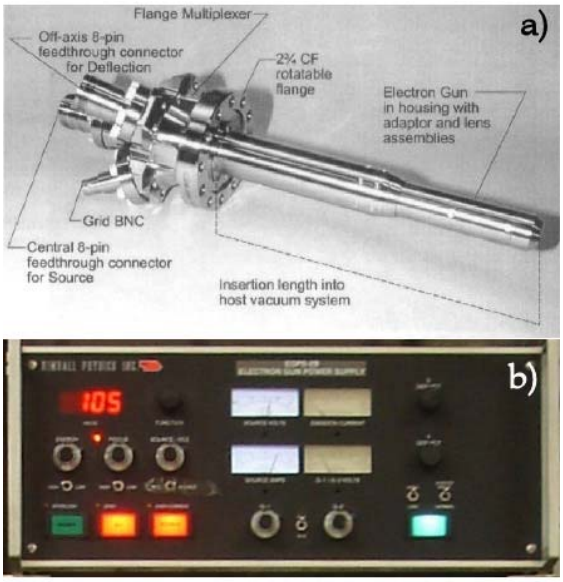

FIGURA 3.7: a) Canhão de elétrons ELG-2; b) Fonte EGPS-2 do canhão utilizada nos experimentos de ESD do LaQuiS.

3.7 Calibração em Massa

O resultado final do experimento é um conjunto de espectros, nos quais temos, na abscissa, o tempo de vôo dos íons (em nanosegundos) e, na ordenada, a contagem. Para tratar esses espectros, é preciso normalizá-los para que possamos compará-los dentro de um grupo de espectros adquiridos com as mesmas condições geométricas e eletrostáticas. Para isso, dividimos todo o eixo das contagens pelo número de *starts*, obtendo o rendimento de dessorção iônica: número médio de íons dessorvidos por impacto e por unidade de tempo de vôo. Esse número é conseguido a partir de um arquivo que é criado pelo próprio programa de aquisição de dados e que é salvo com o mesmo nome escolhido para o arquivo do espectro, mas com extensão diferente. Neste arquivo, são encontradas várias outras informações, como o número de stops, a hora do final da aquisição, o tempo de aquisição, entre outros parâmetros.

Além disso, é preciso calibrar os espectros em massa/carga. Para isso, inicialmente, foi usado o programa SIMION, que permite a simulação do movimento de partículas carregadas em regiões de potencial constante. Ele utiliza um desenho em escala do sistema experimental (parâmetros geométricos), no qual se deseja trabalhar e os parâmetros eletrostáticos para encontrar os tempos de vôo dos íons e os converte em massa/carga a partir

da resolução numérica das equações de potencial desses elementos.

No caso dos espectros de PSD, a janela temporal tem apenas 311 ns, significando que íons detectados em tempos de vôo superiores a este valor serão visualizados em janelas temporais superpostas às de *starts* subseqüentes (ciclos). Entretanto, devido à reprodução do pulso da luz síncrotron (que fornece o pulso *start*) e à boa resolução alcançada neste tipo de experimento (comparado com o modo *multi-bunch*), é possível identificar diferentes estruturas no espectro. Nesse tipo de espectro não é possível converter diretamente a abscissa em m/q, mas podemos atribuir valores de m/q para cada tempo de vôo. Por exemplo, no caso do ácido fórmico, para o hidrogênio (m/q=1), o tempo de vôo encontrado foi de 463,75 ns. Como o ciclo tem 311 ns, H^+ foi produzido após 463,75/311 = (1 + 0,491) ciclos. Ele terá, no espectro, o tempo de vôo = (0,491 × 311) ns, ou seja, 152,75 ns. Já para o íon O^+, o tempo de vôo calculado pelo SIMION foi de 1633,67 ns. Isso significa que ele foi gerado após 1633,67/311 = (5 + 0,253) ciclos, tendo, no espectro, a abscissa correspondente em (0,253 × 311) = 78,7 ns. Ou seja, aparecerá antes do H^+. Apesar de não ser possível converter as abscissas diretamente para m/q, uma análise judiciosa permite identificar os tempos de vôo corretos.

Nas técnicas de PDMS e ESD o espectro pode ter seu eixo TOF convertido diretamente em m/q. Embora a calibração possa ser feita a partir das propriedades geométricas e eletrostáticas do TOF, existe uma maneira mais prática, denominada auto-calibração. Já foi mostrado que a equação do TOF pode ser escrita conforme a Equação 3.6, na qual depende de apenas uma constante (A) e, conhecendo-se esta constante, é fácil saber o tempo que um íon de uma certa razão m/q leva para ir da amostra ao detector. O valor de A pode ser encontrada de forma simples a partir de um pico padrão do qual se conheça a massa e a carga. Em geral, usa-se o tempo de vôo do íon de hidrogênio, H^+, por ser o primeiro pico (se não há grande ruído no início do espectro) e bastante intenso. Para incluir o atraso dos pulsos do relógio digital, utiliza-se uma segunda constante (B) na equação 3.6. Dessa forma, serão necessários dois picos para a calibração e a equação final é dada pela Equação 3.8.

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}}A + B \tag{3.8}$$

Finalmente, cada rendimento iônico é calculado dividindo a área dos picos *stop* pelo número de sinais *start*.

Capítulo 4

Resultados

"Se a única ferramenta que você dispuser for um martelo, tenderá a tratar tudo como se fosse um prego"
(Lawrence Krauss em: Sem Medo da Física)

Entre os principais objetivos da pesquisa em astrofísica está explicar a existência de espécies moleculares complexas em ambientes astrofísicos, tais como cometas, meio interestelar, regiões circunstelares e proto-estelares (Fraser et al. 2002). Para o entendimento do caminho químico desde átomos e íons até as moléculas pré-bióticas, é necessário entender como as espécies precursoras são formadas. É impossível observar os processos físico-químicos diretamente nos ambientes astrofísicos, mas é possível simulá-los em laboratório e estabelecer empiricamente taxas e mecanismos de reações, através de estudos detalhados. Estes dados experimentais são necessários aos modelos astroquímicos, os quais irão contribuir para o entendimento das diferenças entre a evolução química das regiões quentes e frias em diversos desses ambientes.

Como foi dito anteriormente, estamos estudando três moléculas (ácido fórmico, metanol e etanol) usando diferentes técnicas de dessorção (PDMS, PSD, ESD). Neste contexto, este capítulo está dividido em três seções. Na primeira seção, é feito um breve histórico sobre o ácido fórmico e são mostrados os resultados obtidos aqui para essa molécula usando PDMS e PSD. Na segunda seção, apresentamos o metanol e seus resultados obtidos através das três técnicas (PDMS, PSD, ESD). Finalmente, na terceira seção, apresentamos uma breve descrição e os resultados para o etanol usando a técnica de ESD.

4.1 O Ácido Fórmico

O ácido fórmico (HCOOH), o mais simples ácido carboxílico, tem sido observado em várias fontes astronômicas, tais como cometas (Bockelee−Morvan, 2000), meteoritos condríticos (Brisco et al. 1993), nuvens moleculares escuras (Ehrenfreund & Schutte, 2000) e regiões

associadas a formação estelar (Winnewisser & Churchwell 1975; Liu, Mehringer & Snyder 2001; Liu et al. 2002).

Em algumas regiões de formação estelar massivas, tais como Sgr B2, Orion KL e W51, o mais simples aminoácido, a glicina (NH_2CH_2COOH), e o mais simples ácido carboxílico, o ácido fórmico, foram observados. A emissão de poeira em Sgr B2 é reproduzida por uma componente fria, cuja temperatura da poeira (T_p) varia em torno de $13 \leqslant T_p \leqslant 22$ K e por uma componente menos fria, tendo $24 \leqslant T_p \leqslant 38$ K (Goicoechea et al. 2004). A presença de campo de radiação UV e raio-X pode desencadear a formação de regiões de fotodissociação (PDRs, *Photodissociation regions*). Os fótons de raios-X são capazes de atravessar uma grande densidade de coluna de gás antes de serem absorvidos. Já dentro das densas nuvens moleculares, os raios cósmicos são as principais fontes de ionização e dissociação, já que são capazes de penetrar essas regiões induzindo a formação de novas moléculas. A complexidade dessas regiões possivelmente permite uma combinação de diferentes cenários e mecanismos de excitação.

O ácido fórmico, assim como a glicina, servem como sistemas modelos para o estudo das propriedades de aminoácidos e proteínas maiores e mais complexas. Desta forma, é necessário entender seus comportamentos durante a exposição à radiação de alta energia (Pelc et al. 2002). Assim, os processos de fotodissociação e seus rendimentos iônicos têm um importante papel na evolução química de ambientes astrofísicos.

De acordo com a teoria de Safranov (Safranov, 1979; Mumma et al. 1993), a maioria dos cometas foi formada na região entre Urano e Netuno (temperatura > 50 K) e foram expelidos dinamicamente para formar a Nuvem de Oort (temperatura ~ 4 K), uma grande e esférica estrutura com um raio estimado em cerca de 10^4 a 10^5 UA (unidades astronômicas) girando em torno do Sol. Um número menor de cometas estão localizados no cinturão de Kuiper, cuja temperatura gira em torno de 40 K, numa região distante de 50 à 500 UA do Sol (Weissman et al. 1991). Alguns cometas se movem na direção interna do Sistema Solar, devido às perturbações causadas por planetas ou por estrelas próximas. A pequenas distâncias heliocêntricas, as moléculas cometárias são expostas a maior fluxo de radiação solar (ou seja, aos fótons e partículas carregadas), o qual induz vários processos físicos e químicos, como ionização e dissociação molecular e reações químicas.

A formação de HCOOH nas nuvens moleculares foi incorporada aos modelos químicos com reações na fase gasosa (Herbst & Leung 1986). Irvine e co-autores (1990) sugeriram que os caminhos de reação na fase gasosa podem dar conta da abundância de ácido fórmico na complexa nuvem escura L134 N. Por outro lado, experimentos e modelos envolvendo a química de grãos (superfície) sugerem que HCOOH é também produzido nos mantos de grãos congelados (Tielens & Hagen 1982; Allamandola & Sandford 1990 and Charnley

1995). Na evaporação do manto, o ácido fórmico pode ser liberado na fase gasosa e detectado em comprimentos de onda milimétricos.

Como apontado por Ehrenfreund e co-autores (2001), o ácido fórmico é muito mais abundante na fase sólida do que na fase gasosa, tanto nos gelos interestelares quanto em gelos cometários (sendo a razão gelo/gás $\approx 10^4$ no meio interestelar). Esse assunto permanece sem esclarecimento e mais trabalhos de laboratório se tornam necessários para esclarecer esta questão.

Estudos de fotodissociação do ácido fórmico na fase gasosa têm sido feitos tanto experimentalmente quanto teoricamente na região de ultravioleta de vácuo (VUV, Leach et al. 2002, Sorrell et al. 2001) empregando como agentes ionizantes elétrons com energia na faixa de 0.5 a 2 KeV e prótons energéticos cobrindo de 0.128 a 2 MeV (Pilling et al. 2006). Entretanto, os resultados não podem explicar a razão gelo/gás observada para o ácido fórmico. Boechat-Roberty e colaboradores (2005) mostraram que moléculas de HCOOH tem alta taxa de destruição por raios-X moles, justificando a baixa abundância de ácido fórmico na fase gasosa. Eles sugerem que o caminho preferencial para a formação da glicina via ácido fórmico deva acontecer mais eficientemente na fase condensada.

Na tentativa de simular os efeitos produzidos pela interação de partículas energéticas (raios cósmicos) e fótons de raio-X com gelo de ácido fórmico, foi realizado neste trabalho um estudo experimental usando as técnicas de dessorção PDMS e PSD.

Bockelée-Morvan e co-autores (2000) têm mostrado uma abundância relativa para o ácido fórmico ([HCOOH]/[H2O]) em cometas acima de 0.09% a 1 UA do Sol, a qual sugere que o ácido fórmico congelado encontrado em cometas deva estar misturado com outros gelos, tais como H_2O, CO e CO_2. Nenhuma evidência da presença de ácido fórmico puro foi encontrada. Entretanto, devido à complexidade de se fazer um experimento utilizando misturas, é mais apropriado começar com gelos moleculares simples, tal como o ácido fórmico puro.

Cyriac & Pradeep (2005) mostraram que gelos de ácido fórmico depositados à 10-20 K existem como uma mistura de formas amorfa (principalmente dímero) e cristalina. A temperatura de cristalização depende do substrato: para H_2O amorfa como substrato, a cristalização é completa a 40 K e para disco de KBr e gelo cristalino de água, ela ocorre a 98 e 83 K, respectivamente. Eles verificaram que a conversão de dímero para a forma cristalina é irreversível. Assim, se o ácido fórmico é depositado ou é exposto a temperaturas mais altas, sua estrutura permanece cristalina, mesmo se temperaturas mais baixas são alcançadas posteriormente. Por causa disso, a forma cristalina é termodinamicamente mais estável do que a forma amorfa. Nesse contexto restrito e na escala de tempo astrofísica, espera-se que ocorra uma conversão amorfo-cristalina.

É sabido que em gelos cometários e interestelares, acima de 60 K, reações de polimerização envolvendo H_2CO, NH_3, e CH_3OH podem produzir compostos de alto peso molecular (Schutte et al. 1993). Além disso, a química pode ser modificada ativamente por reações envolvendo superfícies em regiões do disco a 40-60 K através de fótons UV, raios-X e raios cósmicos. Processos de dissociação e dessorção podem levar à formação de radicais, os quais podem reagir posteriormente para formar outras moléculas. Além disso, moléculas estão presentes em objetos estelares jovens (YSOs, *young stellar objects*), onde existem densidades de 10^4 a 10^{13} moléculas cm^{-3} e temperaturas de $10-10\,000$ K a distâncias de poucos raios estelares a muitos milhões de UA. Assim, resultados experimentais a 56 K são relevantes para o conhecimento de gelos em uma ampla faixa de temperaturas, sendo representativa de vários ambientes astrofísicos, já que tanto o rendimento iônico total quanto o relativo são significantemente diferentes apenas quando ocorre transição de fase.

4.1.1 PDMS

Nesta técnica, fragmentos de fissão (FF) do ^{252}Cf impactam sobre a amostra, composta essencialmente de ácido fórmico puro. A figura 4.1 mostra o espectro de massa (a) positivo e (b) negativo do gelo de ácido fórmico no intervalo de massa/carga (m/q) até 50 u/e, obtidos a partir do impacto de íons energéticos. Os rendimentos de dessorção por impacto são mostrados na tabela 4.1, onde o rendimento de íons positivos e negativos são indicados por PPIY (*Positive Partial Ion Yield*) e NPIY (*Negative Partial Ion Yield*), respectivemente.

Os íons positivos produzidos experimentam a repulsão coulombiana do traço nuclear, enquanto os íons negativos são gerados pela captura de elétrons de átomos ou moléculas termalizados (Sutton et al. 1985). Os íons positivos dessorvidos por esta técnica com maiores rendimentos foram H_3O^+, H_2O^+, H^+, HCO^+ e $(HCOOH)H^+$, enquanto os negativos mais intensos foram $HOCO^-$ (ou $HCOO^-$), H^-, O^- e OH^-. Os íons moleculares positivos são geralmente emitidos com maior energia cinética do que os íons negativos. Tal fato é refletido nas larguras à meia-altura (FWHM) das linhas. Essa diferença entre as energias cinéticas dos cátions e ânions é devida ao infra-traço, o qual repele os íons positivos e tende a segurar os íons negativos até sua neutralização (Iza et al. 2007, Iza et al. 2006).

As razões entre as larguras à meia-altura positivas (PFWHM, *Positive Full Width at Half Maximum*) e negativas (NFWHM, *Negative Full Width at Half Maximum*) são apresentadas na Tabela 4.2.

Os íons H_3O^+ and H_2O^+ podem ser formados diretamente do gelo de água, resultante da condensação de gás residual, mas sua origem é ambígua, já que as seguintes reações

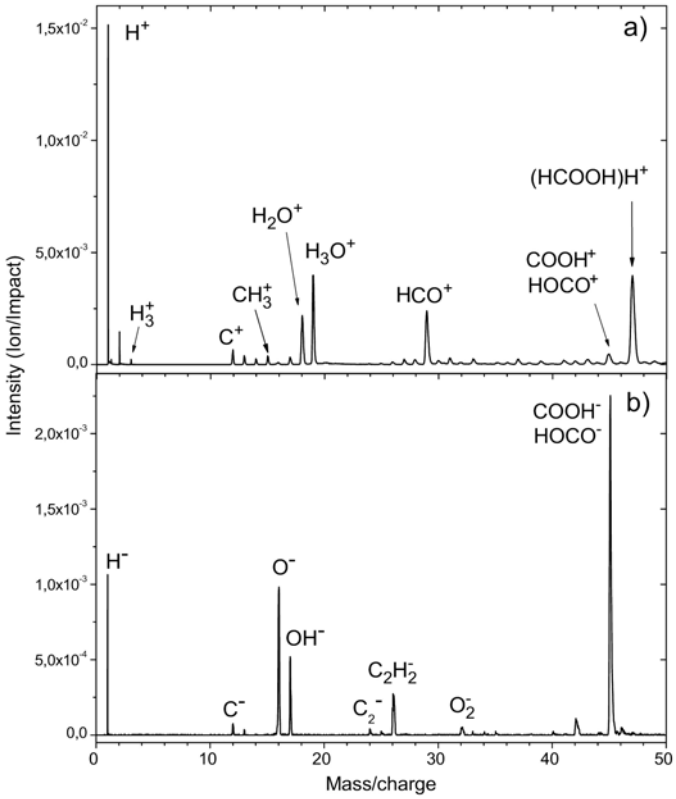

FIGURA 4.1: Espectro de massa do ácido fórmico congelado no intervalo de $m/q = 50$ u/e. a) fragmentos positivos; b) fragmentos negativos.

podem ocorrer (Teuff et al. 2000):

$$H_3^+ + HCOOH \rightarrow HCO^+ + H_2O + H_2 \tag{4.1}$$

$$H_3^+ + HCOOH \rightarrow H_3O^+ + CO + H_2 \tag{4.2}$$

$$H_2O + HCOOH_2^+ \rightarrow H_3O^+ + HCOOH \tag{4.3}$$

cujas taxas a 10 K são 4,30e^{-9}, 1,8e^{-9} e 2,1e^{-11}, respectivamente.

As espécies HCO^+ (m/q = 29 u/e), $HCOO^{\pm}$ ou $HOCO^{\pm}$ (m/q = 45 u/e) têm grande importância para a formação de moléculas pré-bióticas, principalmente para a formação de cetonas, aldeídos e aminoácidos. A primeira espécie iônica pode ser formada da dissociação do ácido fórmico ou dos *clusters* (aglomerados moleculares) de $(HCOOH)_b$, a partir de $(HCOOH)_b \rightarrow (HCOOH)_{b-1}OH^- + HCO^+$. Este último mecanismo de dissociação pode explicar o alto rendimento da série $(HCOOH)_rOH^-$ e a ausência da série $(HCOOH)_b{}^{\pm}$. Além disso, uma reação de dois passos pode ocorrer, já que formaldeído ($H_2C{=}O$) pode ser um produto de dissociação do HCOOH ($HCOOH \rightarrow H_2CO + O^+ + e^-$) e, neste caso, outro canal seria $H_2CO \rightarrow HCO^+ + H + e^-$. Assim, a produção de HCO^+ será enriquecida.

TABELA 4.1: Rendimento iônico parcial positivo (PPIY) and negativo (NPIY) por impacto obtidos com a técnica de PDMS para o ácido fórmico.

m/q	íon	PPIY ($\times 10^{-5}$)	NPIY ($\times 10^{-6}$)	PPIY/NPIY
1	$H^{\pm}$	20,3	10,8	18,5
2	$H_2{}^{+}$	3,41		
3	$H_3{}^{+}$	0,702		
12/2	C^{++}	0,008		
16/2	O^{++}	0,037		
12	$C^{\pm}$	12,4	1,95	63,3
13	$CH^{\pm}$	4,63	1,12	41,4
14	$CH_2{}^{+}$	2,99		
15	$CH_3{}^{+}$	5,13		
16	$O^{\pm}$	1,74	15,2	1,14
17	$OH^{\pm}$	5,27	19,7	2,67
18	H_2O^{+}	42,0		
19	$H_3O^{\pm}$	64,3	0,957	67,2
24	$C_2{}^{\pm}$	0,248	3,88	0,640
25	$C_2H^{\pm}$	1,13	6,67	1,70
26	$C_2H_2{}^{\pm}$	2,50	6,77	3,70
27	$C_2H_3{}^{+}$	4,70		
28	CO^{+}	5,51		
29	HCO^{+}	61,1		
30	H_2CO^{+}	4,78		
31	H_2COH^{+}	6,37		
32	$O_2{}^{\pm}$	2,56	2,90	8,82
33	$O_2H^{\pm}$	5,42	4,02	13,5
34	$H_2O_2{}^{-}$		0,908	
35	$(H_2O)OH^{\pm}$	3,58	2,87	12,5
36	$(H_2O)_2{}^{\pm}$	1,86	2,19	8,49
37	$(H_2O)H_3O^{+}$	6,60		
38	$(H_3O)_2{}^{+}$	2,24		
39	$(H_3O)_2H^{+}$	4,83		
44	$CO^{\pm}$	2,08	1,48	1,41
45	$COOH^{\pm}$ or $HOCO^{\pm}$	17,5	205	0,85
46	$HCOOH^{\pm}$	1,91	10,1	1,89
47	$(HCOOH)H\pm$	148	–	

Como sugerido por Rescigno e co-autores (2006), $HOCO^{+}$ pode ser formado a partir da reação de um passo, $HCOOH \rightarrow HOCO^{+} + H + e^{-}$. $HOCO^{-}$ ou $COOH^{-}$ (m/q = 45 u/e) é o fragmento dominante no espectro de íons negativos, o qual pode ser formado por dois

possíveis canais. O primeiro é $e^- + HCOOH \rightarrow HOCO^- + H$ (captura de elétron e quebra da ligação C−H). O segundo canal foi predito pela teoria (Rescigno et al. 2006, Pelc et al. 2002) e foi observado na fase gasosa, e^- (≈1.25 eV) + HCOOH → $HCOOH^{-\#}$ → $HCOO^-$ + H (captura de elétrons e quebra da ligação O-H), onde $HCOOH^{-\#}$ representa o íon negativo transiente formado na transição inicial Franck−Condon (Pelc et al. 2002). Futuros experimentos utilizando ácido fórmico deuterado devem ser úteis para distinguir o sítio de quebra na fase condensada. Os experimentos feitos por Pelc e co-autores (Pelc et al. 2002) mostraram que para moléculas de ácido fórmico isoladas na fase gasosa, a reação dominante é a de-hidrogenação via DEA (*Dissociative Electron Attachment*), com um máximo na ressonância localizado em 1.25 eV. Por outro lado, estudos de ESD de nanofilmes de ácido fórmico simples mostraram um intenso sinal H^- aparecendo na ressonância de 9 eV e a dessorção de $HCOO^-$ foi a zero (e^- (≈9 eV) + HCOOH → $HCOOH^{-\#}$ → $HCOO^*$ + H^-) (Sedlacko et al. 2005). Além disso, Martin e co-autores (2005) mostraram que elétrons de muito baixa energia (≈ 1 eV) induzem interessantes reações químicas em aglomerados de ácido fórmico, os quais não aparecem no espectro do ácido fórmico isolado. Tais reações foram possíveis apenas por causa da interação entre os aglomerados. O dímero, por exemplo, pode reagir sobre captura eletrônica ao longo das rotas: $e^- + (HCOOH)_2 \rightarrow HCOO^- + H + CO_2 + H_2$ ou $e^- + (HCOOH)_2 \rightarrow HCOOH^- + CO_2 + H_2$. A penúltima reação é endotérmica em 119 kJ mol^{-1}, enquanto a última é

Tabela 4.2: FWHM dos fragmentos positivos (PFWHM) e negativos (NFWHM), dessorvidos do gelo de ácido fórmico, e suas razões a partir da técnica de PDMS.

m/q	íon	PFWHM	NFWHM	PFWHM/NFWHM
1	$H^\pm$	0,01	0,008	1,3
12	$C^\pm$	0,09	0,05	1,9
13	$CH^\pm$	0,10	0,05	1,6
16	$O^\pm$	0,19	0,09	2,0
17	$OH^\pm$	0,14	0,09	1,4
19	$H_3O^\pm$	0,13	0,11	1,1
25	$C_2H^\pm$	0,21	0,13	1,6
26	$C_2H_2{}^\pm$	0,19	0,11	1,7
32	$O_2{}^\pm$	0,27	0,18	1,5
33	$O_2H^\pm$	0,23	0,15	1,5
35	$(H_2O)OH^\pm$	0,30	0,14	2,1
36	$(H_2O)_2{}^\pm$	0,25	0,17	1,5
37	$(H_2O)H_3O^\pm$	0,25	0,23	1,1
45	$HCOO^\pm$	0,31	0,24	1,3
46	$HCOOH^\pm$	0,32	0,28	1,2

exotérmica. De acordo com Martin e co-autores (2005), em grandes aglomerados é possível encontrar uma variedade de caminhos de reações energeticamente favoráveis, contendo as unidades iônicas $(M\text{-}H)^-$ e espécies neutras, tais como H_2O, CO_2, CO, entre outras, onde $M \equiv HCOOH$.

Algumas espécies químicas observadas no espectro PDMS negativo, como OH^-, O^- and H^- podem ser produzidos por mecanismos de dissociação de separação de cargas como $HCOOH \rightarrow HCO^+ + OH^-$ ou $HCOOH \rightarrow HCOH^+$ and O^-.

Uma das principais conseqüências do impacto de partículas energéticas na superfície do gelo é a liberação de um grande número de aglomerados moleculares, os quais são observados nos espectros de PDMS de íons positivos e negativos. Picos correspondentes a aglomerados com massa/carga até 500 u/e são vistos na Figura 4.2. O espectro de íons positivos apresenta várias séries de aglomerados, entre as quais a série $(HCOOH)_mH^+$ tem o mais alto rendimento. Isso mostra que a captura de próton pelo ácido fórmico é um processo dominante em reações de superfície. Outras séries são visíveis nesse espectro, tal como $(HCOOH)_mH_3O^+$. Praticamente, todas as séries mostram um decaimento exponencial com o aumento da razão massa/carga ao longo do espectro de íons positivos de PDMS.

No espectro de íons negativos, a série $(HCOOH)_jCOOH^-$exibe o mais alto rendimento com $1 \leq j \leq 9$. O alto rendimento desta série pode justificar a detecção da espécie $HCOO^-$ em ambientes astrofísicos e sua formação foi discutida acima. Outra série negativa observada é $(HCOOH)_rOH^-$, com $4 \leq r \leq 9$, a qual mostra um sistemático aumento na intensidade, quando r aumenta (uma característica incomum). Cálculos quânticos devem ser úteis para explicar tal comportamento. Como previamente discutido, estes íons podem ser formados através da reação $(HCOOH)_b \rightarrow (HCOOH)_{b-1}OH^- + HCO^+$.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os rendimentos correspondentes às séries de íons positivos e negativos usando FF do ^{252}Cf em gelo de HCOOH. Nesta tabela, o rendimento total das séries (Y) é calculado através da soma de todas os componentes da série ($Y = \sum Y_i$, onde Y_i é o rendimento do $i^{ésimo}$ termo da série).

A fraca presença de $(HCOOH)^\pm$, a ausência da série $(HCOOH)_b{}^\pm$ e o alto rendimento da série $(HCOOH)H^+$ sugerem que o ácido fórmico prefere receber um próton (e continuar com 24 elétrons) do que receber ou perder um elétron (indo para um sistema com um número ímpar de elétrons). Se um elétron é perdido ou capturado formando $(HCOOH)_b{}^-$ ou $(HCOOH)_b{}^+$, ocorre uma quebra de ligação, formando fragmentos mais estáveis, com um número par de elétrons. Resultados similares foram previamente discutidos por Pelc e co-autores (Pelc et al. 2002). Seus resultados de DEA mostraram proeminente ressonância com pico em 1.25 eV, a qual se decompõe no ânion formiato, $HCOO^-$, e no íon H^+. Seus cálculos mostram contudo que HCOOH não pode receber um elétron ex-

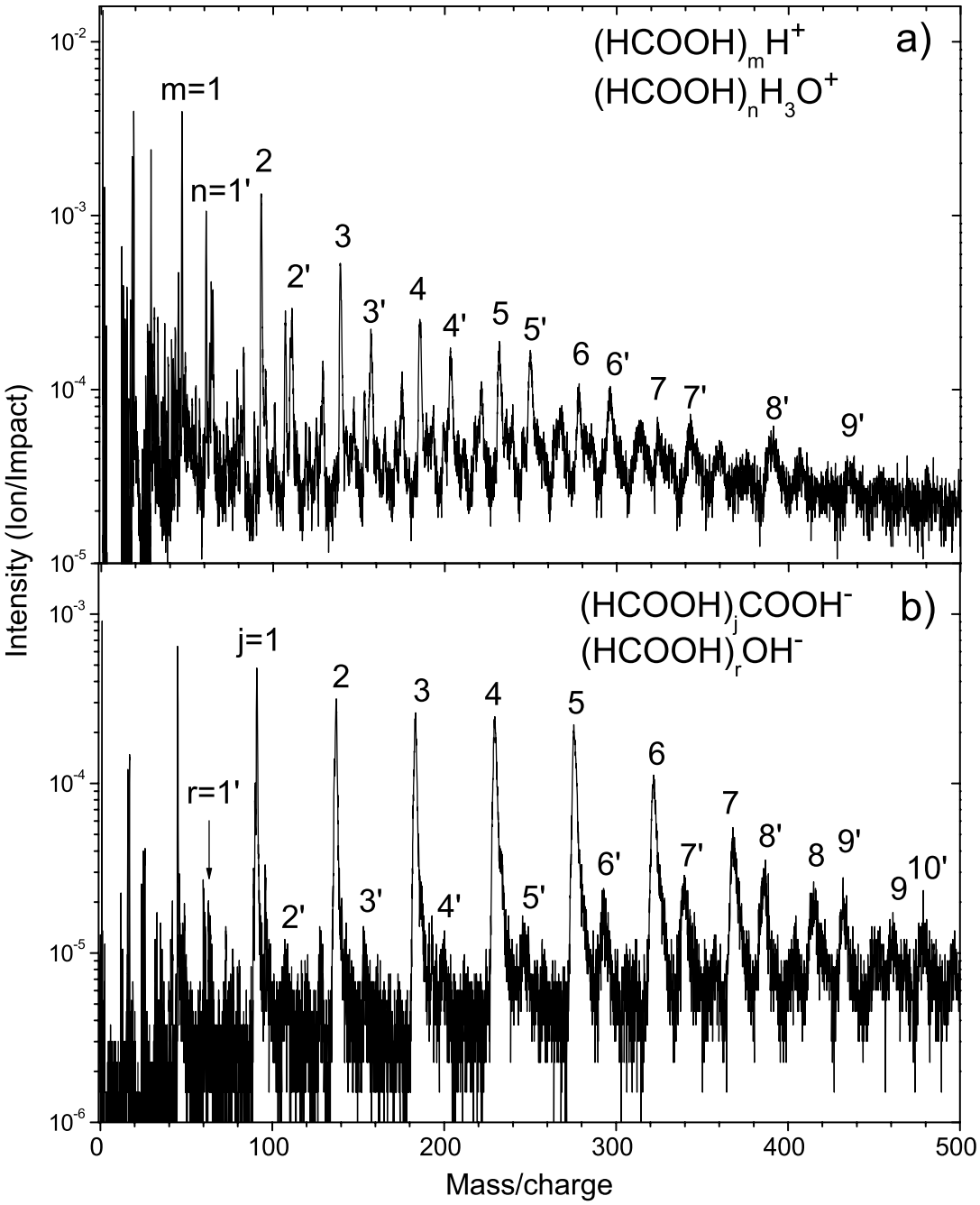

FIGURA 4.2: Espectro de íons de PDMS mostrando os aglomerados mais intensos, dessorvidos do gelo de ácido fórmico. a) séries de íons positivos; b) séries de íons negativos.

tra em um estado estável termodinâmico. Em outras palavras, HCOOH possui uma eletroafinidade adiabática negativa (Pelc et al. 2002). Entretanto, Martin e co-autores (Martin et al. 2005) mostraram que $HCOOH^-$ pode ser formado como um produto da

TABELA 4.3: Rendimento iônico positivo e negativo dos aglomerados dessorvidos do gelo de ácido fórmico.

Série	Termo da série	Rendimento ($\times 10^{-3}$)
$(HCOOH)_mH^+$	$1 \leq m \leq 7$	4.04
$(HCOOH)_nH_3O^+$	$1 \leq n \leq 8$	1.74
$(HCOOH)_pHCO_3{}^+$	$1 \leq p \leq 4$	0.85
$(HCOOH)_q(H_2O)H_3O^+$	$1 \leq q \leq 6$	0.76
$(HCOOH)_s(H_2O)_2H_3O^+$	$1 \leq s \leq 5$	0.37
$(HCOOH)_tH_2O^+$	$1 \leq t \leq 3$	0.29
$(HCOOH)_v(O_2)H^+$	$1 \leq v \leq 4$	0.16
$(HCOOH)_w(H_2O)_3H_3O^+$	$1 \leq w \leq 4$	0.15
$(HCOOH)_jCOOH^-$	$1 \leq j \leq 9$	3.50
$(HCOOH)_rOH^-$	$1 \leq r \leq 10$	0.39

captura eletrônica para grandes aglomerados de ácido fórmico com subseqüente estabilização colisional. Observações de $HCOOH^-$ podem indicar que o composto neutro possui uma afinidade eletrônica positiva, mas eles não puderam provar que $HCOOH^-$ exista em um estado termodinamicamente estável, apenas indicaram que o ânion existe numa escala de tempo da espectrometria de massa (dezenas de μs) (Martin et al. 2005).

O rendimento iônico total positivo (PTIY) encontrado foi de $26{,}0 \times 10^{-3}$ e o rendimento iônico total negativo (NTIY) foi de $6{,}05 \times 10^{-3}$, calculado da área total do respectivo espectro, incluindo todos os picos. A razão $PTIY/NTIY = 4{,}30$ mostra que os íons positivos são mais facilmente formados do que os negativos, um resultado esperado, já que a emissão de elétrons secundários é alta. A razão entre o rendimento iônico total de aglomerados de ácido fórmico (TYC) e o rendimento iônico total de fragmentos de ácido fórmico (TYF), a qual é $TYC/TYF \simeq 2$ para o espectro de íons positivos e $TYC/TYF \simeq 5$ para o negativo, sugere que o ácido fórmico é dessorvido intacto, na forma de aglomerados, sobrevivendo à alta transferência de energia durante as colisões com os projéteis.

4.1.2 PSD

Como já foi dito, na técnica de PSD, a fonte de radiação ionizante é um feixe de fótons com energia no intervalo do raio-X mole, cobrindo a borda 1s do oxigênio. Diferentemente da técnica de PDMS, o início do experimento (*start*) é marcado pela própria luz síncrotron, sendo esta utilizada no modo single-bunch. O restante é similar ao impacto de FF. Após a dessorção, os íons são acelerados em direção ao tubo de vôo e detetados pelo detector (*stop*).

A figura 4.3 mostra dois espectros de fotoabsorção (NEXAFS, *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) do ácido fórmico na borda 1s do oxigênio. A linha sólida diz respeito ao ácido fórmico analisado neste trabalho a uma temperatura de 56 K, cobrindo uma região de energia do fóton que varia desde 528 eV até 553 eV, enquanto a linha pontilhada mostra o espectro obtido na literatura para o ácido fórmico em fase gasosa, cobrindo uma faixa de energia entre 530 e 544 eV (Hergenhahn et al. 2003). Nosso espectro foi normalizado pela corrente do anel (I_{anel}) de armazenamento de elétrons do LNLS no momento da medida. Comparando nosso espectro de fotoabsorção com o da literatura, o primeiro pico pode ser atribuído à transição O 1s (C-O) $\rightarrow \pi^*$ (C-O), enquanto o segundo à uma sobreposição de dois picos que caem muito próximos em energia, sendo impossível separá-los, devido à resolução experimental. As transições esperadas são: O 1s (C-OH) $\rightarrow$ π^* (C=O) e O 1s (C=O) $\rightarrow$ 3s/σ^* (HCO). Ainda nesta figura, os picos marcados com as letras A - G equivalem às energias específicas escolhidas para o estudo da fragmentação do ácido fórmico, usadas na obtenção dos espectros de tempo de vôo (TOF). O conhecimento dos rendimentos iônicos parciais dos íons dessorvidos em cada uma dessas energias e suas razões nos fornecem uma informação importante sobre o processo de fragmentação do ácido fórmico após a excitação de caroço.

A Figura 4.4 mostra um espectro TOF típico, a) negativo e b) positivo, do ácido fórmico condensado a 56 K na energia de excitação D (535,1 eV). Os dois picos estreitos observados em cada extremidade de ambos os espectros são devidos aos fótons espalhados. Estes picos ocorrem a cada 311 ns, começando em 72 ns para as condições particulares deste experimento. Contrário aos outros picos, suas posições nos espectros de tempo de vôo não dependem do potencial de extração. Este sinal tem uma largura à meia-altura (FWHM) em torno de 250 ps, $H^+ \sim 1{,}3$ ns e as demais espécies em torno de $5 \leq \text{FWHM} \leq 20$ ns. No nosso caso, a resolução ficou limitada a basicamente dois fatores: a resolução do espectrômetro de tempo de vôo e a resolução temporal da placa TDC (250 ps). A largura natural do pulso da luz síncrotron no LNLS em qualquer um dos dois modos de operação é de 60 ps. Como pode ser visto na Figura 4.4, apenas os íons O^- e H^- são formados no espectro de íons negativos, enquanto o espectro de íons positivos é composto de várias outras espécies, sendo a mais intensa aquela correspondente a m/q = 14 ($CH_2{}^+$ e/ou CO^{++}) e/ou 48 u/e ($(HCOOH)H_2{}^+$). H^+ é a segunda espécie mais abundante. $CH_2{}^+$ é uma espécie bastante intensa também no espectro PDMS. Espécies duplamente carregadas apesar de terem sido observadas facilmente em espectros de algumas substâncias como metanol na fase gasosa (Hempelmann et al. 1999), não são comuns na fase condensada, sendo um evento pouco provável. Entretanto, apesar da baixa probabilidade de formação deste íon, não será descartada neste trabalho a possibilidade de uma pequena contribuição, somada ao $CH_2{}^+$

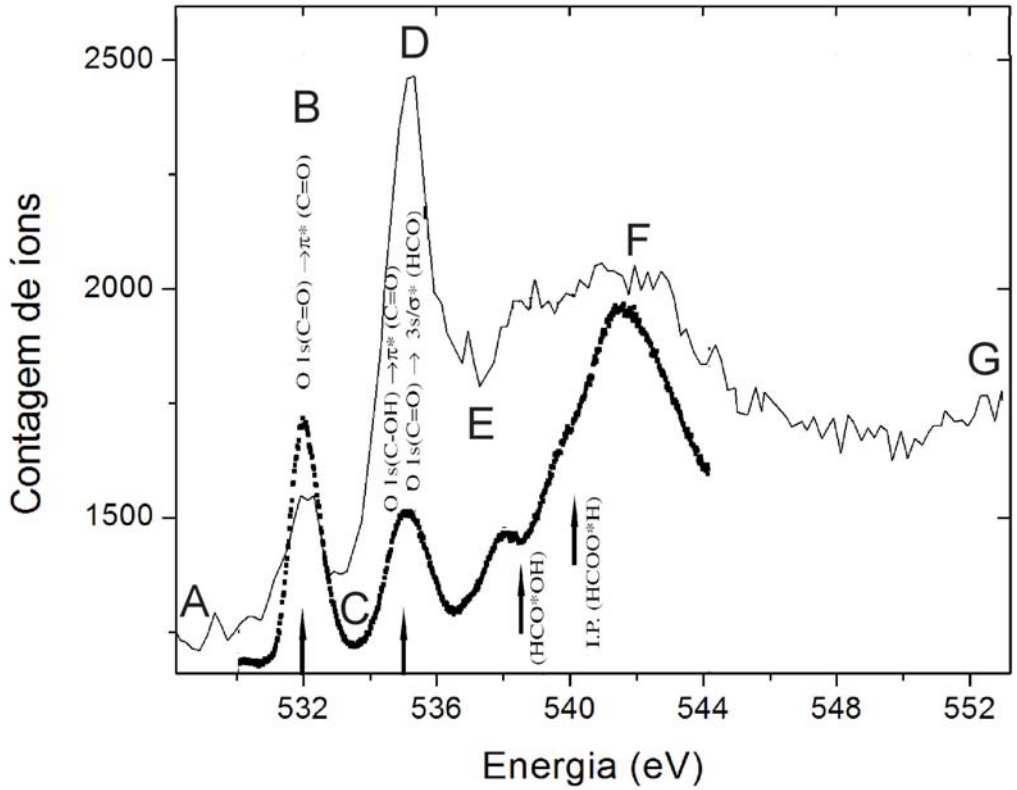

FIGURA 4.3: Espectro de NEXAFS do ácido fórmico na borda 1s do oxigênio. Linha sólida: este trabalho; linha pontilhada mais grossa: literatura (Hergenhahn et al. 2003). A = 528.2 eV, B = 532.1 eV, C = 533.4 eV, D = 535.2 eV, E = 537.5 eV, F = 542.2 eV, G = 553.2 eV.

em torno de 289 ns. C^{++} e O^{++} também foram encontrados, porém com baixa intensidade. Trabalhos anteriores do LaQuis-UFRJ também encontraram íons duplamente carregados em estudos de superfícies. Um exemplo foi a dessorção do íon S^{++} em filmes de poli(3-metil-tiofeno) na borda 1s do enxofre (Rocco et al. 2004). Tal íon apareceu bem menos intenso do que o íon S^{+}, um resultado esperado, uma vez que, em superfície, os processos de neutralização rápida competem eficientemente com a dessorção de íons. Além disso, um estudo de PSD de $(CH_3S)_2$ encontrou estados finais de configurações eletrônicas contendo quatro buracos nos orbitais de valência para todas as excitações (Baba et al. 1997). Esse alto acúmulo de cargas positivas em orbitais de valência favorece o mecanismo de explosão coulombiana, aumentando a probabilidade de dessorção de íons multiplamente carregados. Estes íons podem deixar a superfície com altas velocidades e escapar da neutralização, permitindo que sejam detectados. Outras espécies formadas e identificadas são mostradas na Figura 4.4.

A Figura 4.5 mostra os diferentes espectros de tempo de vôo normalizados pelo sinal de start, de acordo com as energias marcadas na Figura 4.3. As curvas de dependência

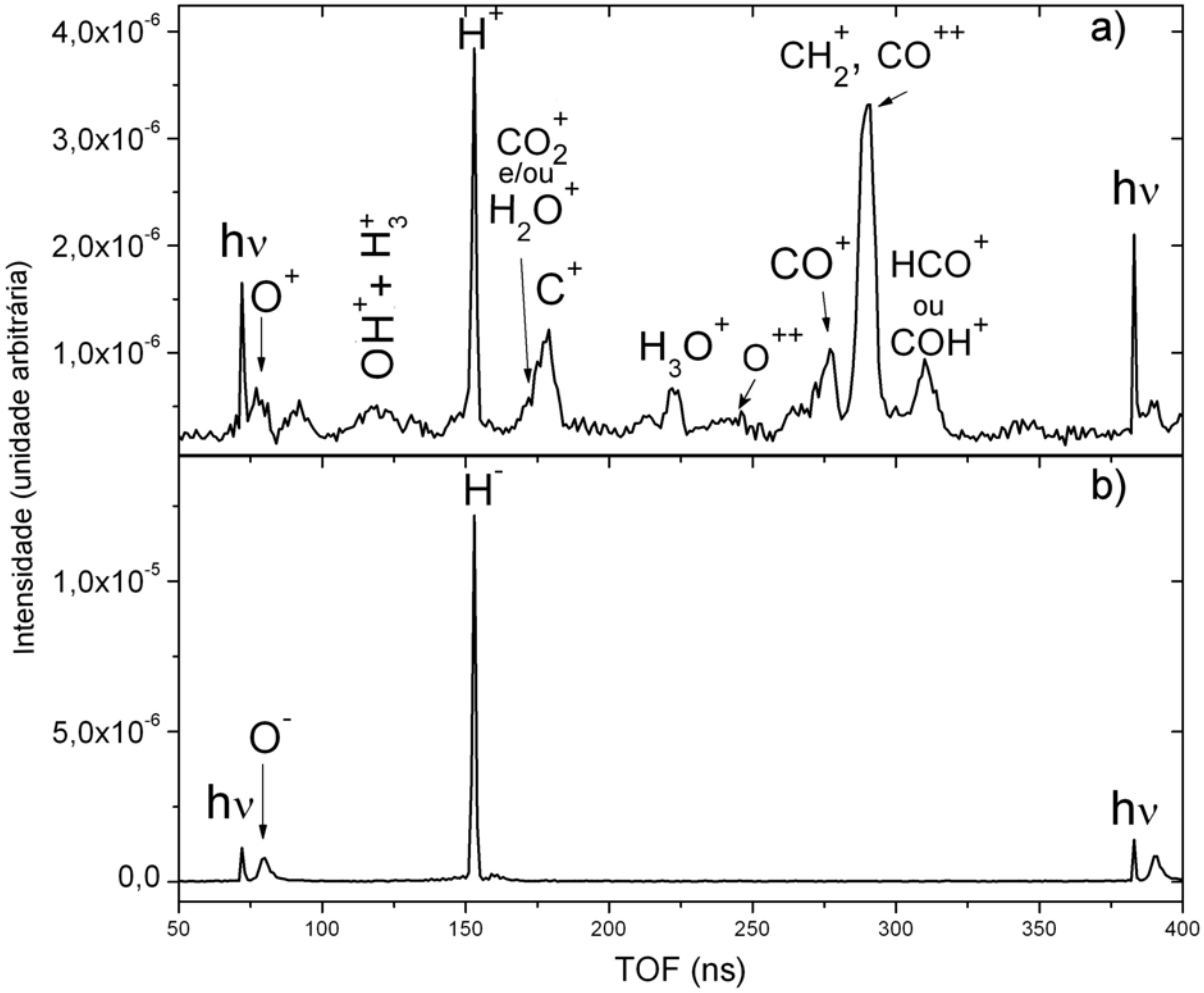

FIGURA 4.4: Espectro de tempo de vôo (a) negativo e (b) positivo do ácido fórmico condensado a 56 K na energia de 535,1 eV.

dos rendimentos com a energia para os íons positivos e negativos, ou seja, as curvas de rendimento iônico parcial do ácido fórmico, são mostradas nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Cada ponto nas curvas foi obtido medindo-se a área do pico no espectro TOF. Todas as curvas mostram, em geral, um comportamento parecido, aumentando a intensidade quando a energia do fóton corresponde a uma dada excitação ressonante. Apesar do íon O^{++} (m/q = 8 u/e, TOF $\sim$ 245 ns) ter sido identificado, sua curva de rendimento iônico parcial não foi graficada, pois o pico com tempo de vôo em torno de 245 ns só pôde ser medido para algumas energias. Também não foram graficadas as curvas de PIY para os íons de m/q = 18 e 44, pois esses dois íons, apesar de possuírem tempos de vôo diferentes, se sobrepõem no espectro, por estarem em ciclos diferentes, sendo impossível separá-los.

A dessorção de íons positivos após a excitação de camada interna é, em geral, bem explicada pela localização de dois ou mais buracos positivos em orbitais de valência, os quais foram criados pela seqüência de decaimentos Auger (segundo o modelo KF) (Knotek,

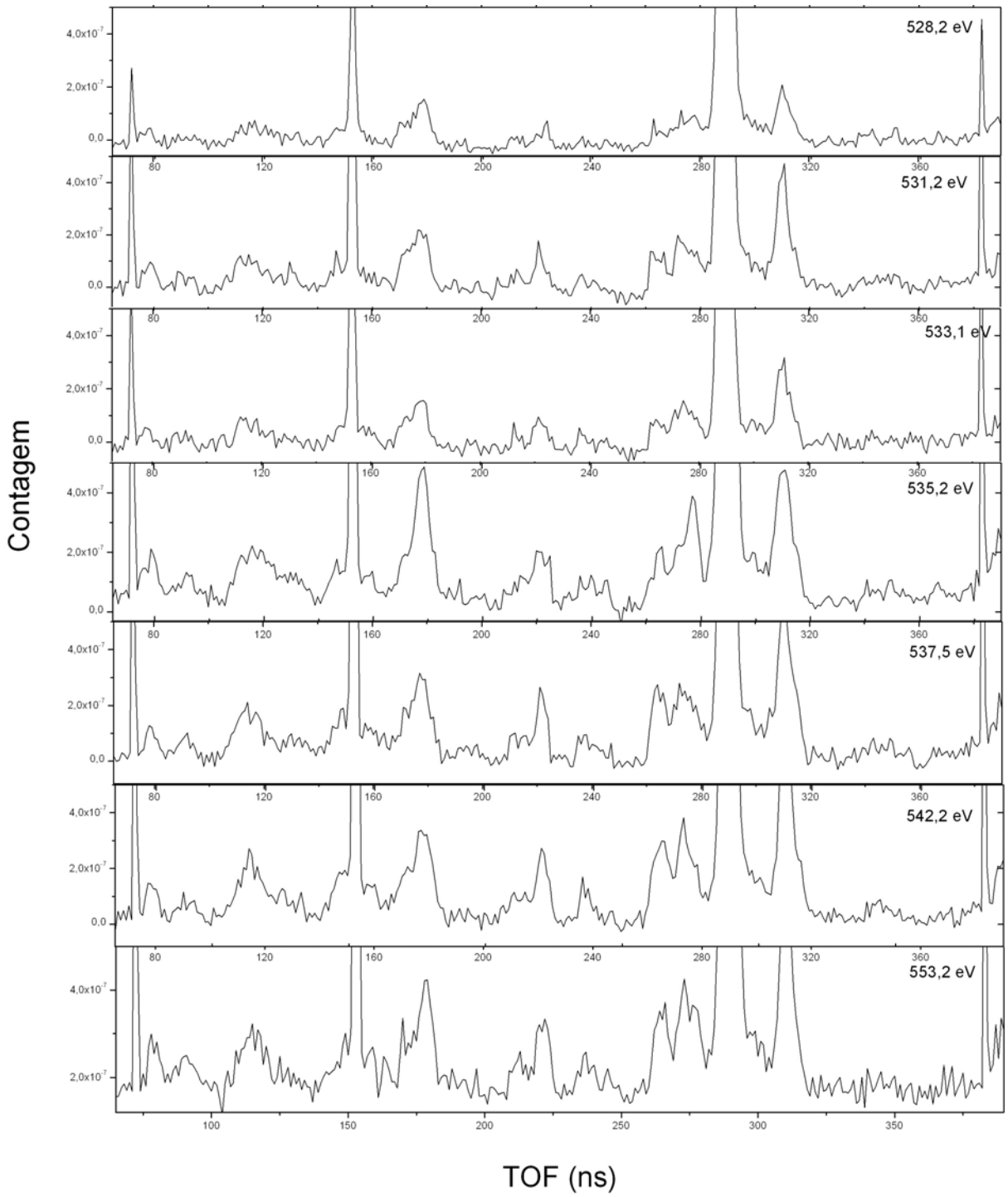

FIGURA 4.5: Espetro de íons positivos do ácido fórmico usando a técnica PSD nas diferentes energias marcadas no espectro de fotoabsorção.

1984 and Feibelman & Knotek, 1978). Tal processo é conhecido como dessorção iônica estimulada por processo Auger (ASID), conforme já foi mencionado no capítulo 2. A forte interação Coulombiana entre os buracos no estado final Auger leva à fragmentação e dessorção (Menzel, 1986), mecanismo esse conhecido como explosão Coulombiana. Entre-

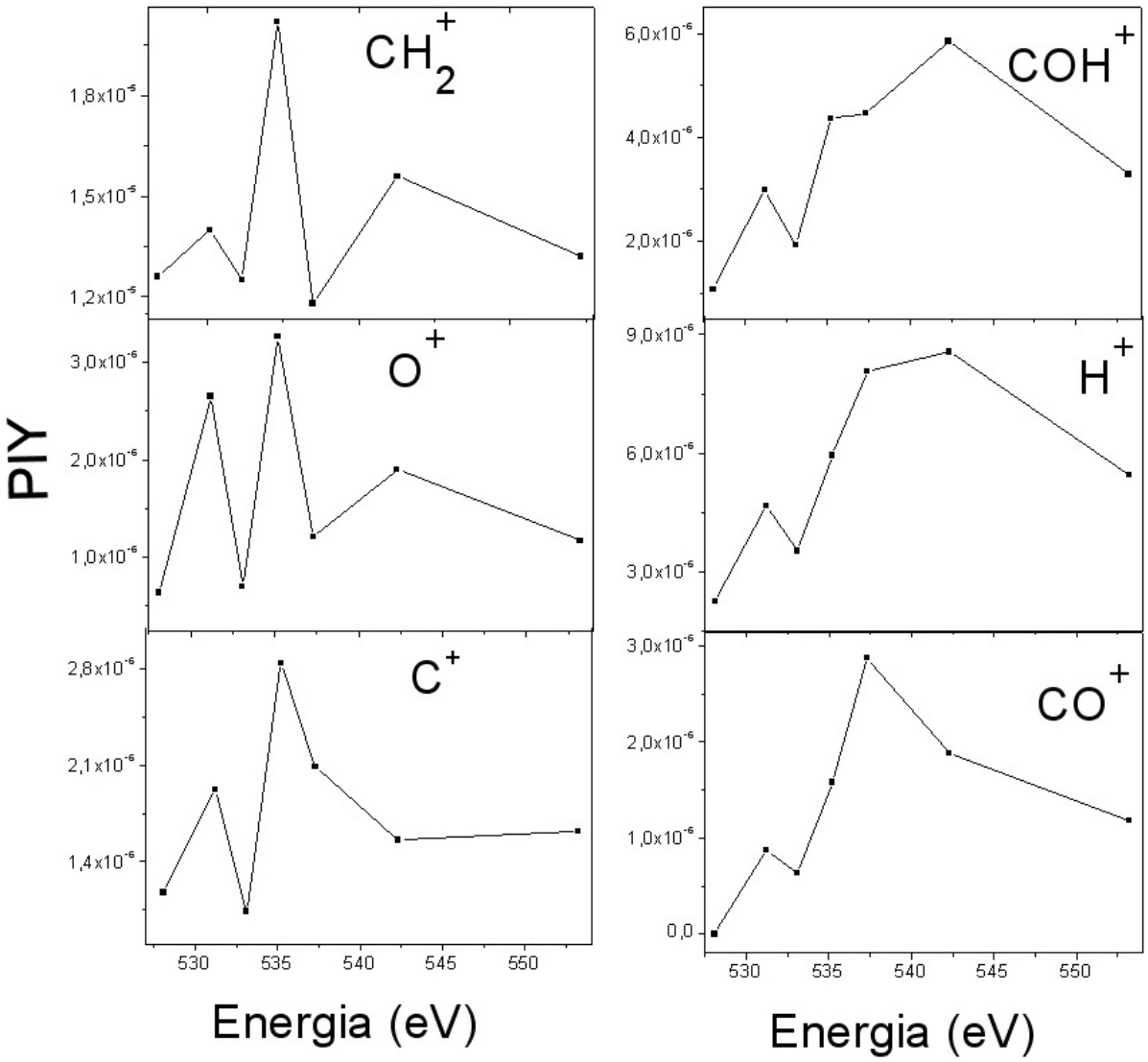

FIGURA 4.6: Curvas de rendimento parcial dos íons positivos uma vez ionizados para o ácido fórmico a 56 K.

tanto, um outro processo (indireto) pode ser também responsável pela dessorção de íons, em adição à ASID. Tal processo conhecido pela sigla XESD (*X-ray Induced Electron Stimulated Desorption*) é um processo no qual raios-X induzem indiretamente a dessorção de espécies da superfície, devido à produção e saída de elétrons Auger energéticos e de fotoelétrons, a maioria originada no interior da amostra (*bulk*). O processo de fragmentação e dessorção devido a XESD se dá via ionizações e excitações de valência simples ou múltiplas, sendo proporcional ao rendimento de elétrons e ao rendimento total de íons. Assim, o processo acontece até mesmo abaixo da borda de absorção. Desta forma, a contribuição do processo XESD para a dessorção em comparação com o processo ASID, pode ser estimada comparando a razão I_{acima}/I_{abaixo} entre o espectro NEXAFS e os espectros de tempo de vôo. I_{acima} e I_{abaixo} representam as intensidades do sinal acima e abaixo da borda de absorção,

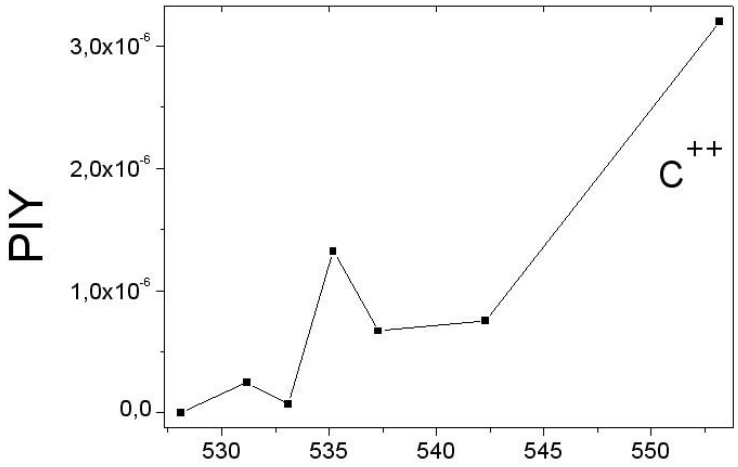

FIGURA 4.7: Curva de rendimento parcial do íon C^{++} para o ácido fórmico a 56 K.

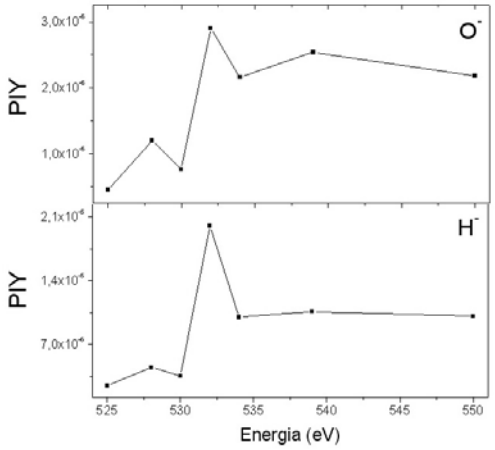

FIGURA 4.8: Curvas de rendimento iônico parcial negativo para o ácido fórmico a 56 K.

respectivamente (Baba et al. 1997). A Tabela 4.4 mostra as razões das intensidades para as energias marcadas no espectro de fotoabsorção e as razões obtidas com os espectros de tempo de vôo para todos os íons que puderam ser identificados e medidos com erro, no valor do rendimento, de no máximo 10%.

Da mesma forma que no caso do PDMS, a formação dos íons negativos pode ser expli-

TABELA 4.4: Comparação entre o espectro NEXAFS e os rendimentos iônicos dos espectros TOF de gelo de ácido fórmico. (O índice "i"indica que o ajuste feito no programa *origin* foi o *integrate* (este comando calcula a área do pico através da soma de diversos trapézios) e traços (-) indicam que não foi possível medir os rendimentos para a dada energia.)

	I_B/I_A	I_D/I_A	I_D/I_B	I_D/I_F	I_D/I_G	I_F/I_A	I_G/I_A
NEXAFS	1,25	2,00	1,60	1,22	1,43	1,64	1,42
H^+	2,09	2,65	1,27	0,694	1,09	3,82	2,44
O^+	4,15	5,11	1,23	1,72	2,79	2,98	1,83
C^+	1,64	2,41	1,48	1,82	1,75	1,32	1,38
C^{++}	-	-	$5{,}28^i$	$1{,}75^i$	$0{,}412^i$		
HCO^+	2,76	4,04	1,46	0,745	1,33	5,42	3,05
$CH_2{}^+$	1,11	1,60	1,44	1,29	1,53	1,24	1,05
CO^+	-	-	1,80	0,840	1,34	-	-
H^-	1,80	8,03	4,46	1,89	1,98	4,26	4,06
O^-	2,65	6,42	2,43	1,15	1,33	5,61	4,81

cada a partir da DEA. Neste caso, elétrons secundários de baixa energia são capturados formando os íons negativos e causando a dessorção.

Para uma melhor avaliação do processo de fragmentação e conseqüente produção de íons, a Tabela 4.4 se torna necessária. É possível notar que as razões entre os rendimentos em duas diferentes energias, obtidas para o fragmento $CH_2{}^+$ através dos espectros TOF são muito próximas daquelas obtidas pelo espectro NEXAFS. Isso sugere que $CH_2{}^+$ seja formado via mecanismo XESD. Inclusive, este íon é formado não somente nas ressonâncias, mas também fora delas. Já o íon O^+, que mostra uma curva de rendimento iônico similar à do $CH_2{}^+$, possui razões na tabela 4.4 que indicam um favorecimento de sua formação nas ressonâncias B e D. Já o íon C^{++}, além de mostrar uma curva semelhante ao espectro de fotoabsorção, possui razões que indicam que o processo responsável pela sua formação é o ASID, com alta intensidade em D e máximo após os potenciais de ionização, sugerindo que a produção desse íon é favorecida pelo processo Auger normal, o que é, de certa forma, esperado para espécies multiplamente carregadas. Da mesma forma, COH^+ mostra tanto no espectro quanto na tabela que sua formação é favorecida na energia F, acima dos potenciais de ionização. Também, neste caso, o processo Auger normal deve ser o maior responsável pelo favorecimento de sua formação.

No caso dos íons negativos, tanto H^- quanto O^- mostram uma curva semelhante ao espectro de fotoabsorção. Comparando as razões na Tabela 4.4 é possível perceber que a formação desses íons é favorecida nas ressonâncias B e D.

Já foi dito, que átomos como lítio, ou menores, sozinhos, não dessorvem via processo Auger, visto que para que ocorra tal processo, três elétrons devem estar envolvidos. Entre-

tanto, numa molécula como o ácido fórmico, a formação e dessorção de H^+ ou H^- pode ser uma conseqüência da excitação de caroço do oxigênio, dessorvendo H^+ ou H^- via processo Auger.

4.2 O Metanol

Metanol (CH_3OH), o mais simples álcool orgânico, é um importante precursor de espécies pré-bióticas mais complexas e é encontrado em abundância em mantos de gelos astrofísicos. Esta molécula foi encontrada em diversos ambientes relacionados com a formação estelar, como W33A e RAFGL 7009 mostrando, em ambos os casos, um coeficiente de absorção consistente com 15% e 30% relativo à água (Dartois et al. 1999). O perfil destas absorções é consistente com uma combinação de metanol puro e mistura de água e metanol (H_2O:CH_3OH). Em algumas regiões de formação estelar de baixa massa e nas nuvens moleculares escuras, o metanol é, em geral, um constituinte pequeno, com uma abundância de 5% ou menos (Gibb et al. 2004). Entretanto, Pontoppidan e colaboradores (2003) encontraram três estrelas jovens de baixa massa (SVS 4-5, SVS 4-9 e Cha INa2) com alta abundância de metanol (em torno de 15 a 25 %). Além disso, metanol foi encontrado em cometas e outros corpos do sistema solar, tais como o objeto centauro 5145 Pholus (Cruikshank et al. 1998). Crovisier (1998) encontrou uma abundância de 2% relativa à água no cometa Hale-Bopp, enquanto Mumma e co-autores (2005) encontraram uma abundância de 1-3% relativa à água em cometas da Nuvem de Oort.

Todos esses ambientes estão sujeitos a algum tipo de radiação ionizante, seja na forma de partículas altamente carregadas (como os raios cósmicos), partículas do vento solar (como elétrons e prótons), ou seja na forma de fótons (de UV e raios-X, por exemplo). Tal radiação na superfície dos grãos pode levar a vários processos de radiólise e fotólise, resultando na dissociação e ionização molecular, em reações químicas, difusão e dessorção. Neste contexto, moléculas cada vez mais complexas podem surgir.

Os mecanismos de formação do metanol interestelar podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície dos grãos. Entretanto, como apontado por Millar e colaboradores (1991), as reações na fase gasosa não são suficientes para justificar as abundâncias relativas de metanol detectadas, e reações que envolvam grãos congelados tornam-se necessárias.

Vários autores têm demonstrado a formação de metanol envolvendo a fotólise UV e bombardeamento de prótons em gelos geralmente compostos de H_2O:CO (Allamandola et al. 1988 and Shuttle et al. 1996) ou H_2O:CO_2 (Brucato et al. 1997, Wu et al. 2003) ou, ainda, H_2CO:H_2O (Shalabiea & Greemberg, 1994) em diferentes proporções.

A fotodissociação do metanol foi estudada experimentalmente e teoricamente na fase

gasosa por vários autores usando como agente ionizante radiação de UV (Shi et al. 2002; Tang et al. 2002; Zavilopulo 2005). Pilling e co-autores estudaram experimentalmente a fotoionização e a fotodissociação do metanol empregando fótons de raio-X (100-300 eV). Azuma e colaboradores (2005) investigaram os processos de dissociação via quebra seletiva na borda 1s do oxigênio para o metanol e metanol deuterado. Há ainda alguns estudos de fotoabsorção para o metanol em diferentes intervalos de energia (Ishii & Hitchcook 1988; Prince et al. 2003; Burton et al. 1992, Stolte et al. 2002).

Vários autores estudaram os efeitos da radiólise no *bulk*, devido à incidência de íons e fótons UV em metanol puro e misturado usando a espectroscopia infravermelha. Diferentes agentes ionizantes foram utilizados (fótons UV por Gerakines et al. 1996, prótons de 1 MeV por Moore et al. 1996, íons de He^+ com 3 keV de energia por Palumbo et al. 1999, fótons UV e He^+ com energia de 30 keV por Baratta et al. 2002). Em todos os trabalhos, os autores têm reportado a produção de formaldeído, metano, carbono, monóxido de carbono e dióxido de carbono, mas moléculas como etileno glicol, etanol e água mostraram discrepâncias nos resultados. Bennett e colaboradores estudaram os efeitos da irradiação de elétrons de alta energia (5 keV) no *bulk* de gelo amorfo de metanol puro a 11 K, utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estes elétrons energéticos simulam o processo de transferência eletrônica que ocorre conforme os gelos interestelares, cometas e corpos do sistema solar estão sujeitos à irradiação de íons de MeV de energia e elétrons secundários produzidos neste processo. Vale lembrar que a transferência de energia para a amostra de gelo neste caso dos elétrons de 5 keV é da mesma ordem que aquela transferida por prótons e He^+ com energia de MeV.

Até onde sabemos, não há estudos que focalizem a dessorção e dissociação de gelo de metanol devido à incidência de íons altamente energéticos ($\sim$ 65 MeV) simulando os efeitos de raios cósmicos, bem como devido à incidência de fótons e elétrons de alta energia. Apesar de o fenômeno de dissociação devido à excitação ou devido à ionização já ser bastante bem estudado em moléculas isoladas na fase gasosa, o número de estudos sistemáticos dos espectros de massa na fase condensada, considerando as diferentes energias e analisando os mecanismos de formação dos fragmentos, são poucos. Estudos com metanol existem, mas a grande maioria na fase gasosa e sem considerar as diferenças nos espectros de massa relativas às energias de excitação. Desta forma, serão verificados neste trabalho os perfis de fragmentação e sobrevivência do metanol na fase condensada, empregando íons altamente energéticos, fótons de raios-X na borda do oxigênio e elétrons com energia variando entre 650 e 1500 eV, simulando assim os efeitos causados por raios cósmicos, fótons de raios-x e elétrons do vento estelar em gelos astrofísicos. Simultaneamente, podemos verificar as possibilidades de reações em superfície e os mecanismos de fragmentação molecular no gelo.

Palumbo e co-autores (1999) analisaram o espectro IR de metanol puro não irradiado e irradiado (52 eV/16 uma) a diferentes temperaturas (T = 10−200 K) e P $< 10^{-7}$ mbar e verificaram que o metanol sublima a uma temperatura em torno de 160 K. Seus espectros a 150 K mostraram uma drástica modificação nas bandas de metanol, indicando que uma transição de fase deve ter ocorrido por volta dessa temperatura. Martinez e co-autores (2006) usando a técnica de PDMS em diferentes temperaturas para a molécula de amônia, mostrou que os rendimentos iônico total (TIY) e iônico parcial (PIY) sofrem diferenças significativas apenas quando ocorre transição de fase. Além disso, eles verificaram que para pequenos aglomerados, os rendimentos são aproximadamente constantes para uma ampla faixa de temperatura, sugerindo que eles sejam produzidos principalmente numa região quente localmente (traço) do alvo, onde a temperatura não é influenciada pela temperatura média do gelo. Levando em conta que a pressão no presente trabalho para os experimentos que utilizam as técnicas de PDMS e PSD foi da ordem de 10^{-9} mbar e a temperatura em torno de 56 K, e que no caso da técnica de ESD estes valores foram da ordem de 10^{-10} mbar para temperaturas da ordem de 142 K, os resultados experimentais obtidos neste trabalho são relevantes para vários ambientes astrofísicos congelados.

4.2.1 PDMS

No caso dos experimentos que utilizam a técnica de PDMS, as moléculas de metanol foram condensadas num substrato de Au montado num criostato de He. A temperatura do gelo era da ordem de 56 K e a pressão na câmara em torno de 2×10^{-9} mbar, a qual aumentou duas ordens de magnitude quando o gás foi introduzido para condensação (a 56 K).

Devido às condições de temperatura e pressão na câmara, o gelo formado provavelmente é similar ao gelo de metanol formado na superfície cometária e de outros ambientes astrofísicos.

A amostra foi comercialmente obtida da Sigma-Aldrich com pureza maior do que 99.8%, a qual foi evaporada através de vários ciclos de gelo-bombeamento-degelo antes de o vapor ser admitido na câmara.

A Figura 4.9 mostra o espectro de massa de íons positivos dessorvidos no intervalo de m/q até 36 u/e, devido ao impacto dos FF na superfície do gelo de metanol. Os rendimentos por impacto dos fragmentos são mostrados na Tabela 4.5, onde os rendimentos iônicos positivos são indicados por PPIY. Novamente aqui, cada rendimento iônico é calculado dividindo o número de sinais *stops* pelo número de sinais *starts*. Neste intervalo de m/q são formados cinco grupos: $H_i{}^+$, com $1 \leq i \leq 3$, e $CH_m{}^+$, H_jO^+, $C_2H_n{}^+$ e H_pCO^+, com $0 \leq m, j, n, p \leq 4$. Em adição, há a formação intensa de $CH_3OH_2{}^+$.

O grupo $H_i{}^+$ com $1 \leq i \leq 3$ mostra um decaimento exponencial do rendimento conforme

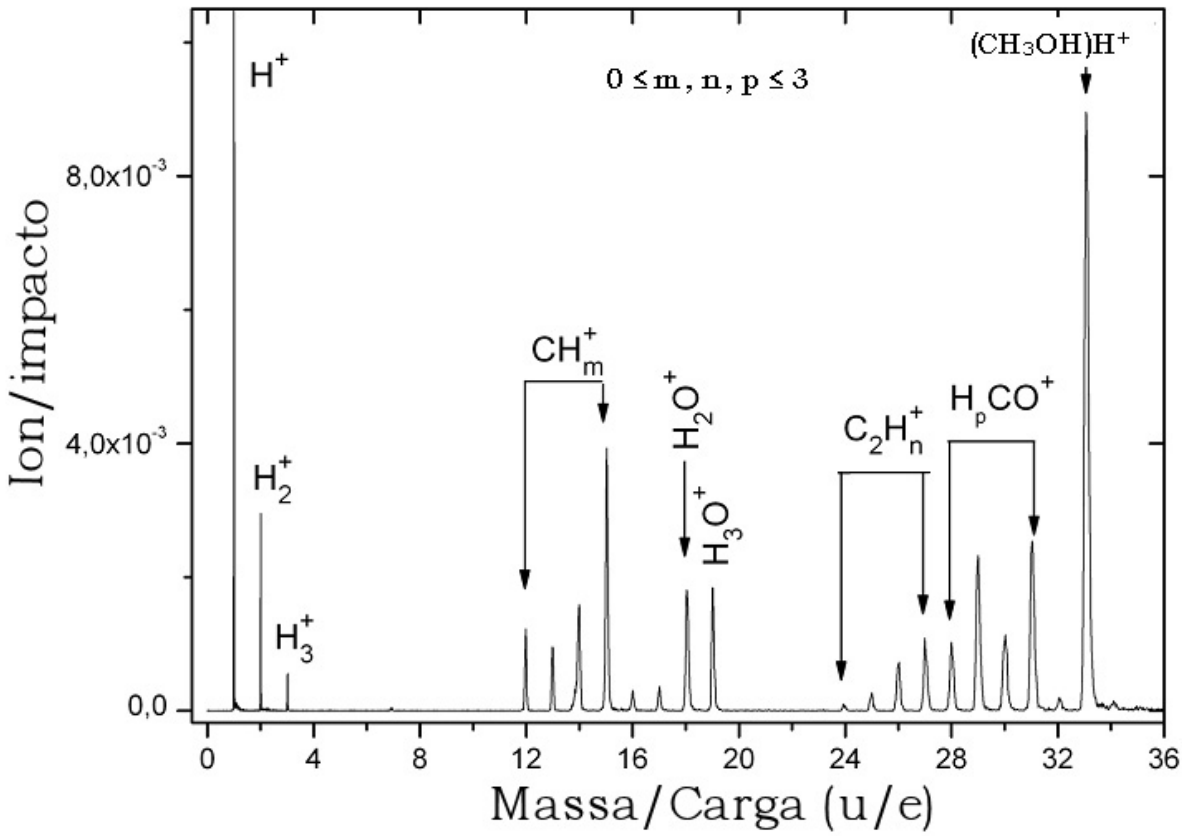

FIGURA 4.9: Espectro de massa/carga positivo do metanol utilizando a técnica de PDMS no intervalo de m/q até 36 u/e.

a massa aumenta, um comportamento bem característico, bastante conhecido na literatura. A Figura 4.10 mostra o rendimento relativo desta série em escala semilog e um ajuste linear cuja inclinação possui valor igual -0,587 ± 0,006. Nesse ajuste, R = 0,99995 (R indica quão próximos os pontos se ajustam à reta. No caso em que todos os pontos passam exatamente pela reta, R = 1). Tal comportamento não é visto nos outros grupos, nesta região de m/q entre 1 e 33 u/e. Os íons H^+ e $H_2{}^+$ podem ser produzidos por mais de um processo com grandes seções de choque. Devido às suas baixas massas e às suas energias cinéticas relativamente altas, eles são emitidos com uma velocidade de pelo menos uma ordem de magnitude maior do que os outros íons secundários. Essa alta velocidade remove os íons para muito longe da superfície, reduzindo a probabilidade de neutralização (da Silveira et al. 1988). A dessorção pode ser causada pela emissão direta dos íons da superfície, devido à dissociação do metanol e/ou pela emissão após interações na fase gasosa. Na emissão direta, a ionização é produzida por íons rápidos altamente carregados ($\sim$ 1 MeV/u). O segundo processo, colisões na fase gasosa entre H neutros e moléculas de H_2 podem causar ionização, mas a seção de choque de ionização deve ser muito menor ($< 10^{-20}$ cm^2 para colisões envolvendo espécies neutras com energias cinéticas menores do que 10 eV, segundo

da Silveira et al. 1988). A produção de H_3^+ via várias colisões entre H^-, H_0, H^+ e H_2^+ aparece naturalmente como o primeiro estágio no processo de formação de aglomerados de hidrogênio na fase gasosa. O principal caminho de formação do H_3^+ em ambientes astrofísicos ocorre via ionização de H_2 para H_2^+, devido aos raios cósmicos ou raios-X locais, seguido pela eficiente reação de Langevin (Bowers et al, 1969): $H_2^+ + H_2^0 \rightarrow H_3^+ + H_0$. Entretanto, nas condições de nosso experimento usando a técnica de PDMS, a pressão parcial do hidrogênio residual é muito baixa e é possível que o H_2 adsorvido seja parcialmente dissociado em hidrogênio atômico. Desta forma, as reações $H_0 + H_2^+ \rightarrow H_3^+$ ou $H^+ + H_2^0 \rightarrow H_3^+$ devem ser consideradas. Além disso, metanol possui um grupo CH_3, o qual pode ser quebrado. Pilling e colaboradores (2007) mostraram que a fotodissociação de moléculas orgânicas do tipo CH_3-X por raios-X leva a produção de H_3^+, entre os vários outros canais de dissociação, por $CH_3X + h\nu \rightarrow H_3^+ + CX + e^-$ ou $H_3^+ + CX^+ + 2e^-$, onde $h\nu$ = raios-X moles e X = OH, NH_2 e CN.

TABELA 4.5: Rendimento de íons positivo (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de FF no gelo de metanol.

m/q	PPIY ($\times 10^{-5}$)	FWHM	ion
1	19,2	0,010	H^+
2	5,08	0,022	H_2^+
3	1,28	0,018	H_3^+
12	9,48	0,070	C^+
13	8,28	0,091	CH^+
14	22,5	0,114	CH_2^+
15	39,4	0,098	CH_3^+
16	3,20	0,101	CH_4^+ and/or O^+
17	3,86	0,084	OH^+
18	23,6	0,108	H_2O^+
19	20,2	0,088	H_2O^+
24	12,4	0,074	C_2^+
25	3,74	0,127	C_2H^+
26	11,8	0,155	$C_2H_2^+$
27	16,4	0,132	$C_2H_3^+$
28	17,1	0,162	CO^+ and/or $C_2H_4^+$

continua na próxima página

TABELA 4.5: Rendimento iônico positivo (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de FF no gelo de metanol.

m/q	PPIY ($\times 10^{-5}$)	FWHM	ion
29	40,7	0,164	HCO^+ and/or $C_2H_5{}^+$
30	22,7	0,194	H_2CO^+ and/or $C_2H_6{}^+$
31	48,4	0,170	CH_2OH^+
32	3,57	0,144	CH_3OH^+
33	180	0,175	$CH_3OH_2{}^+$
34	3,09	0,207	$(H_2O_2)+$ and /or $(CH_3OH)H_2{}^+$
36	1,88	0,304	$O_2{}^+$
37	3,57	0,154	$(H_2O)H_3O^+$
38	5,65	0,156	$(H_3O)_2{}^+$
39	14,9	0,222	$(H_3O)_2H^+$
40	2,06	0,289	C_2O^+
41	3,77	0,130	C_2OH^+
42	8,31	0,230	$C_2OH_2{}^+$
43	8,05	0,233	$C_2OH_3{}^+$
44	2,23	0,236	$CO_2{}^+$ and/or $C_2OH_4{}^+$
45	14,98	0,238	$(CH_3OH)CH^+$ and/or $COOH^+$
46	2,91	0,206	$(CH_3OH)CH_2{}^+$ and/or $CH_3CH_2OH^+$
47	23,4	0,209	$(CH_3OH)CH_3{}^+$
48	2,04	0,140	$(CH_3OH)O^+$
49	1,41	0,213	$(CH_3OH)OH^+$
50	11,61	0,251	$(CH_3OH)H_2O^+$
51	7,23	0,290	$(CH_3OH)H_3O^+$
52	1,98	0,293	
53	3,21	0,332	$(H_2O)_2OH^+$
54	1,36	0,223	$(H_2O)_3{}^+$
55	1,61	0,150	$(H_2O)_2H_3O^+$
56	3,46	0,342	$(H_3O)_2H_2O^+$
57	1,28	0,115	$(H_3O)_3{}^+$
58	2,77	0,309	$(CH_3)_2CO^+$?

continua na próxima página

TABELA 4.5: Rendimento iônico positivo (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de FF no gelo de metanol.

m/q	PPIY ($\times 10^{-5}$)	FWHM	ion
59	3,21	0,117	$((CH_3)_2CO)^+$?
60	2,98	0,236	$CH_3CH_2CH_2OH^+$
61	187	0,317	$(CH_3OH)HCO^+$
62	10,2	0,240	$(HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH)^+$
63	6,17	0,242	$(HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH)H^+$
65	159	0,328	$(CH_3OH)CH_3OH_2{}^+$
66	6,76	0,577	$(CH_3OH)_2H_2{}^+$
73	1,76	0,087	$(H_2O)_3H_3O^+$
74	2,68	0,218	$C_3H_7O_2{}^+$
75	17,2	0,352	$C_3H_7O_2H^+$
77	3,79	0,134	$(CH_3OH)_2CH^+$
78	15,4	0,403	$(CH_3OH)_2CH_2{}^+$
79	7,81	0,361	$(CH_3OH)_2CH_3{}^+$
80	1,59	0,363	$(CH_3OH)_2CH_4{}^+$ and/or $(CH_3OH)_2O^+$
82	5,75	0,368	$(CH_3OH)_2H_2O^+$
83	5,04	0,185	$(CH_3OH)_2H_3O^+$
91	1,59	0,290	$(H_2O)_4H_3O^+$
93	103	0,441	$(CH_3OH)_2HCO^+$
97	100	0,500	$(CH_3OH)_2CH_3OH_2{}^+$
98	5,49	0,402	$(CH_3OH)_3H_2{}^+$
99	3,28	0,757	$(CH_3OH)_3H_3{}^+$

A Figura 4.11 mostra o comportamento do rendimento da série $CH_m{}^+$ em função da massa/carga. Os rendimentos são relativos a m/q = 12. Tal comportamento é similar àquele encontrado para o hexano, o qual tem uma razão hidrogênio/carbono igual a H/C = 2.3 (Wagner 1993), e àquele encontrado para o ciclohexano, com H/C = 2.0 (Betts, 1993). Note que o rendimento da dessorção relativa observada é cerca de aproximadamente o mesmo para m/q = 12 e 13, dobra para m/q = 14, dobra novamente para m/q = 15, mas decresce uma ordem de magnitude para m/q = 16. $CH_3{}^+$ tem o maior rendimento relativo. A energia de aparecimento (AE, *Appearance Energy*) associada aos íons CH^+, $CH_2{}^+$ e $CH_3{}^+$ no metanol, usando a espectroscopia de fotoelétrons é 22,31 eV, 15,3 eV e

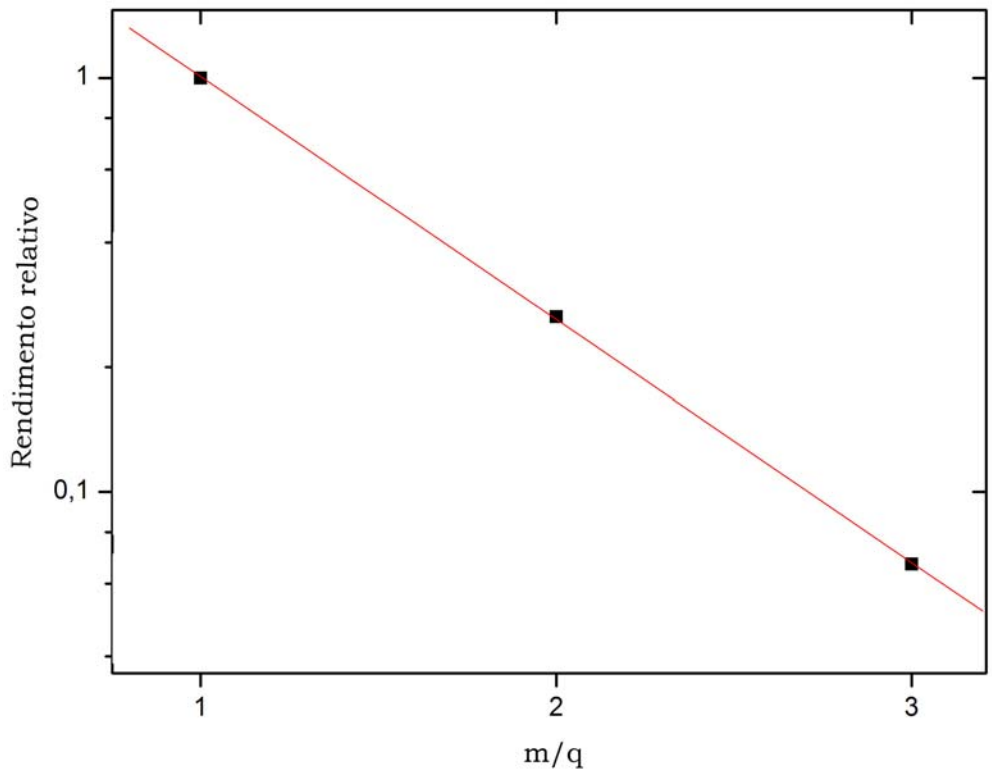

FIGURA 4.10: Rendimento relativo da série H_i^+ para o metanol utilizando a técnica de PDMS.

13,82 eV, respectivamente (NIST database). No caso do CH_2^+ e CH_3^+, os outros produtos formados a partir da dissociação do metanol são H_2O e OH, respectivamente. Os potenciais de ionização (IP, *Ionization Potential*) associados aos íons C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+ e CH_4^+ são respectivamente 11,26 eV, 11,13 eV, 10,40 eV, 9,83 eV e 12,6 eV (Betts et al. 1993). Considerando a entalpia de formação dos íons gerados, é esperado que a formação de CH_3^+ seja mais favorável comparada com os outros aglomerados desta série. O comportamento mostrado na figura 4.11 corrobora a tendência da AE e do IP.

O pico referente a m/q = 16 pode ser devido ao O^+ ou ao CH_4^+. Uma análise sistemática da razão entre a intensidade deste pico em relação a m/q = 18 (H_2O^+) e 19 (H_3O^+), usando a técnica de PDMS a uma pressão de base de 8×10^{-8} mbar, mostrou que para vários hidrocarbonetos, $PPIY_{16}/PPIY_{18}$ e $PPIY_{16}/PPIY_{19}$ são relativamente constantes e, dentro de um fator 2, grosseiramente iguais às razões para o vapor de água condensado ($PPIY_{16}/PPIY_{18}$ são iguais a 0,17, 0,22, 0,25 e 0,23 enquanto $PPIY_{16}/PPIY_{19}$ são iguais a 0,013, 0,014, 0,022 and 0,010 para ciclohexano, ciclohexeno, benzeno e água, respectivamente) (Betts et al. 1995). Isto indica fortemente que os picos m/q = 16, naqueles experimentos, foram principalmente produzidos pelo O^+ da contaminação de água. As espécies H_2O^+ e H_3O^+ podem ser formadas diretamente do gelo de água resultante da condensação do gás residual ou da dissociação do metanol. Nos nossos dados, essa razão

$PPIY_{16}/PPIY_{18} = 0{,}14$ é muito similar à do ciclohexano. Entretanto, a comparação desta razão somente não é suficiente. É necessário comparar outras razões entre si. No presente trabalho, $PPIY_{16}/PPIY_{19}$ é igual a 1,16 e $PPIY_{18}/PPIY_{19}$ é igual a 1,17. Estes resultados são ao menos uma ordem de magnitude maiores do que aqueles encontrados por Betts e co-autores (1995) em seus estudos. Isto pode sugerir que O^+ e água foram formados por metanol e que m/q = 16 é devido principalmente ao O^+, não descartando a possibilidade da contribuição devido à água residual condensada nem descartando a formação de $CH_4{}^+$, (mas em menor quantidade).

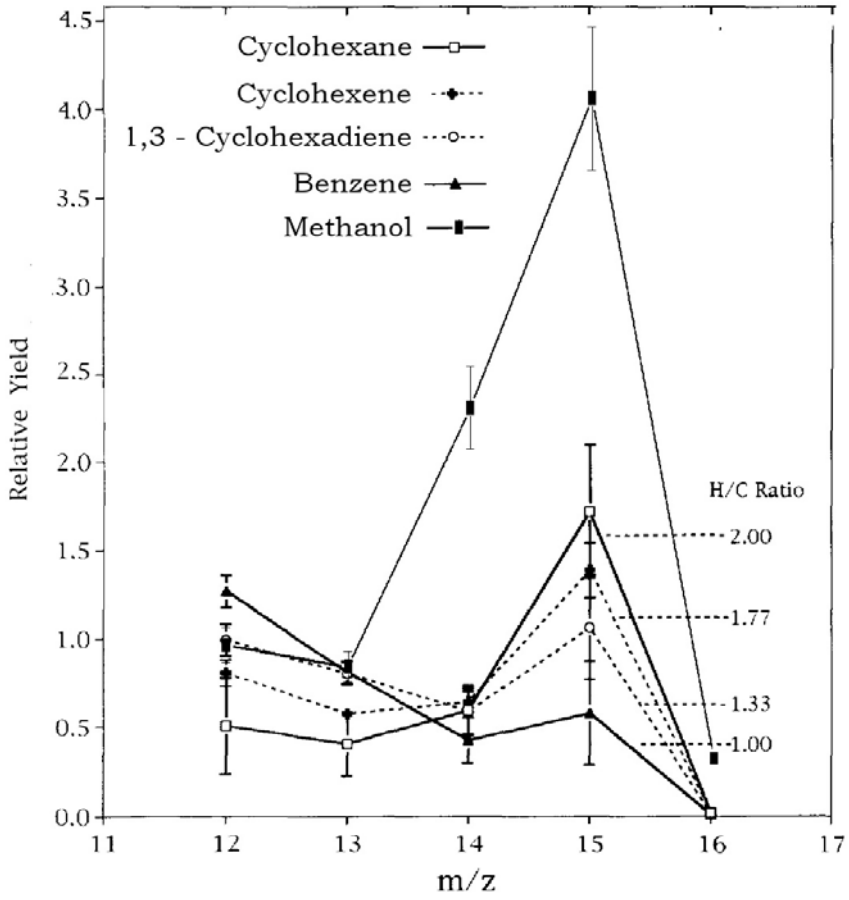

FIGURA 4.11: Rendimento da série $CH_m{}^+$ conforme há aumento da massa/carga utilizando a técnica de PDMS em gelo de metanol. Os rendimentos são relativos a m/q 12. Retângulos cheios com linha cheia: curva de rendimento obtida a partir dos nosso espectro do metanol. Adaptada de Betts et al. (1995).

Palumbo e colaboradores (1999) identificaram H_2O^+ entre as espécies formadas após a irradiação de metanol puro por íons de He com energia de 3 keV. Esta identificação foi baseada na observação da banda em 1655 cm^{-1} e um perfil fortemente modificado da banda em 3260 cm^{-1} devido ao O-H. A formação de água devido à dissociação do metanol aumenta o pico devido a m/q = 18. H_2O pode capturar H^+ e formar H_3O^+,

aumentando a intensidade do pico m/q = 19. Além disso, metanol pode liberar O^+ em sua dissociação. Entretanto, é sabido que se a contaminação de água é baixa, o pico de m/q = 18 é mais intenso do que m/q = 19. Em nosso caso, $PPIY_{18}/PPIY_{19}$ = 1,17 sugere que a contaminação de água é baixa e/ou a formação de água via metanol é mais eficiente do que a formação de H_3O^+. Assim, com todas essas informações, concluímos que O^+ e H_2O^+, em nosso espectro, são principalmente devido à dissociação do metanol e não devido à contaminação da água. Desta forma, a contribuição do metano para o pico de m/q = 16 deve ser desprezível. Este rendimento relativamente baixo de íons de metano reflete sua alta estabilidade como molécula neutra, já que se por um lado $CH_4{}^+$ possui fraca intensidade, por outro lado, CH_4 neutro foi observado na espectroscopia infravermelha de metanol puro a 10 K irradiado por He^+ a 3 keV através das bandas em 1305 e 3010 cm^{-1} (Palumbo et al. 1999) e pôde claramente ser identificado via as mesmas absorções por outros autores (Bennett et al. 2007, Hudson e Moore, 2000).

Na região de m/q referente à série $C_2H_m{}^+$, Betts e colaboradores (1995) encontraram comportamentos similares para os rendimentos relativos de dessorção para todos os hidrocarbonetos estudados com a técnica de PDMS. Tal comportamento pode ser visto na Figura 4.12. Nesta Figura, quadrados cheios indicam os rendimentos relativos para nossos dados (metanol) relativos à m/q = 27. Note que para todos os hidrocarbonetos estudados por Betts, o rendimento relativo é muito pequeno e aproximadamente o mesmo para as m/q = 24 e 25, 28 e 30. O rendimento de m/q = 26 mostra uma leve subida e o gráfico mostra dois máximos nas m/q = 27 e 29, sendo o rendimento devido à m/q = 27 o mais intenso. Todo este comportamento não é observado no metanol. No metanol, o fragmento mais estável parece ser m/q = 29. Entretanto, m/q = 28 e 30 são também intensos, quando comparados com os hidrocarbonetos. Isso ocorre por que, nesta região, além de existirem íons do grupo $C_2H_m{}^+$ para $4 \leq m \leq 6$ existem também picos do grupo H_pCO^+, com $0 \leq p \leq 2$, que podem cair no mesmo tempo de vôo, convoluindo os picos. Assim, o pico de m/q = 29 possui a contribuição dos íons $C_2H_5{}^+$ e $(HC{=}O)^+$ e/ou $(C{-}OH)^+$, enquanto o pico de m/q 30 possui contribuição dos íons $C_2H_6{}^+$ e $(H_2C{=}O)^+$ e/ou $(HC{-}OH)^+$.

A produção de íons com número par de elétrons, como resultado do impacto dos FF do ^{252}Cf, parece ser mais eficiente do que a produção de íons com número ímpar de elétrons (Betts et al. 1994, Betts et al. 1995). Isso, novamente, deve estar provavelmente correlacionado com o potencial de ionização das espécies $C_2H_m{}^+$, o qual favorece o rendimento de $C_2H_3{}^+$ e $C_2H_5{}^+$. As espécies COH^+ (ou HCO^+) e $C_2H_5{}^+$, têm menores potenciais de ionização (ambos IP = 8,12 eV), o que favorece o alto rendimento deste pico em relação ao H_2CO^+ (IP = 10,88 eV) e $C_2H_6{}^+$ (IP = 11,0 eV). Note que HCO^+ (ou COH^+) e $HCOH^+$ (ou CH_2O^+) são produtos da dissociação do metanol, enquanto C_2H_5 e C_2H_6 são resultados

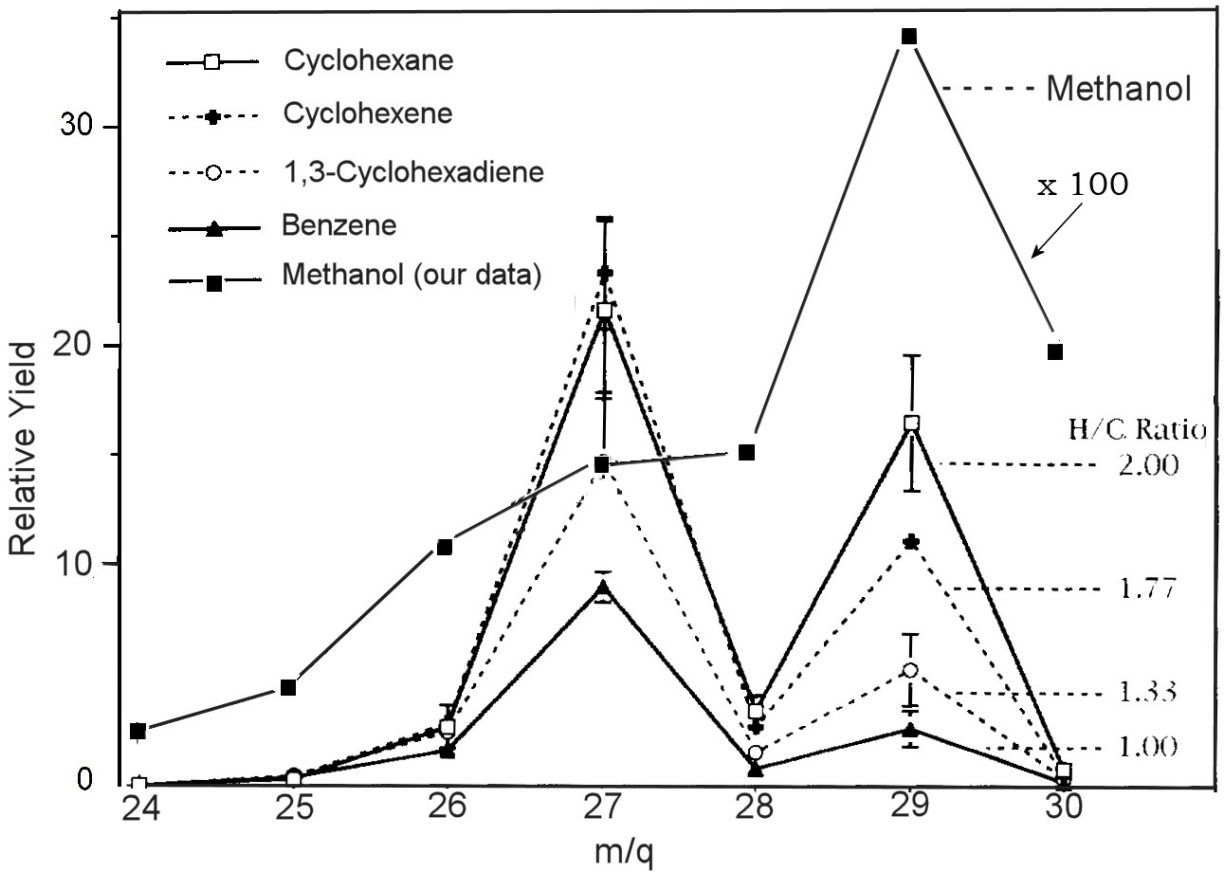

FIGURA 4.12: Rendimento da série $C_2H_m{}^+$ em função da massa/carga utilizando a técnica de PDMS em gelo de metanol. Os rendimentos são relativos à m/q 27.

de reações, que são menos favorecidas. Assim, a maior contribuição para os picos de m/q 29 e 30 devem vir das duas primeiras espécies e não dos hidrocarbonetos.

Algumas moléculas neutras do grupo H_pCO^+ com $1 \leq p \leq 3$ foram previamente observadas na espectrometria infravermelha do metanol irradiado por elétrons de 5 keV (Bennett et al. 2007). Eles encontraram o radical formil, HCO^+ (m/q = 29) e o formaldeído, H_2CO (m/q = 30). Tais resultados estão de acordo com experimentos anteriores (Gerakines et al. 1996, Palumbo et al. 1999 e Hudson e Moore, 2000). Um outro componente encontrado deste grupo foi o radical hidroximetil, CH_2OH (m/q = 31) (Bennett et al. 2007). A presença de seu isômero, CH_3O, não pôde ser confirmada diretamente no trabalho de Bennett e colaboradores (2007), devido ao fato de a maioria de suas absorções cair na mesma banda ou do metanol ou de outras espécies. Como pode ser visto na Tabela 4.5, o rendimento de CH_3OH^+ é relativamente baixo, enquanto o $CH_3OH_2{}^+$ é o mais intenso. Talvez a causa disto esteja relacionada com o processo eficiente da produção de íons com número par de elétrons, o qual já foi mencionado anteriormente. Nossos resultados mostram que o metanol prefere receber um próton do que receber ou doar um elétron. Se um elétron é perdido ou capturado, ocorre uma quebra de ligação, formando fragmentos mais estáveis

com um número par de elétrons.

Foi estudado previamente na literatura, a possibilidade da formação de acetona a partir de gelos contendo metanol usando FTIR (Baratta et al. 1994, Strazzulla et al. 1995). Delitsky e Lane (1998) incluíram acetona como um possível produto da radiação nos satélites jovianos. Cruikshank e co-autores (1998) consideraram a produção de acetona a partir de metanol em seus estudos da composição do objeto Centauro 5145 Pholus. Devido a este grande interesse na formação de acetona, Hudson et al (2000) apresentaram um novo estudo, mais detalhado, em gelos de H_2O:CH_3OH, usando FTIR e não encontraram qualquer evidência que comprovasse tal síntese. Neste contexto, procuramos por traços de acetona dessorvida no espectro de PDMS, mas nenhuma evidência forte foi encontrada. O pico de m/q 58, o qual poderia representar o cátion $(CH_3)_2CO$ é um pico muito fraco, assim como m/q 59 (a acetona protonada). Assim, é possível que esta molécula tenha baixa probabilidade de ser formada por impacto de íons energéticos em metanol puro.

A espécie de m/q = 60 possui um pico fraco, o qual poderia ser atribuído ao cluster $(CH_3OH)CO^+$. Entretanto, devido à ausência de outros termos desta série, é possível que m/q 60 seja devido ao propanol ou ao álcool isopropílico.

O pico de m/q = 61 é bastante intenso e é provavelmente devido ao primeiro termo da série $(CH_3OH)HCO^+$. Tal série será detalhada mais adiante. O pico de m/q = 62 pode ser atribuído ao etileno glicol ou ao primeiro termo da série $(CH_3OH)HCOH^+$. Entretanto, os outros termos desta série não são vistos no espectro e etileno glicol foi encontrado após irradiação de íons em gelos contendo metanol (Hudson et al. 2000). O pico relativo à m/q = 75 é intenso e pode ser atribuído ao formiato de etila ou ao acetato de metila, ambos na forma protonada. A Figura 4.13 mostra o espectro de PDMS do metanol condensado no intervalo de $30 \leq$ m/q ≤ 100 u/e.

Diferentes séries de aglomerados são vistos no espectro de íons positivos do metanol (Figura 4.14). A série $(CH_3OH)_mCH_3OH_2{}^+$ mostrou o mais alto rendimento, conforme pode ser visto na Figura 4.15. Isto indica que a captura de próton pelo metanol é um importante processo na química de superfície congelada desta molécula. Tal resultado também foi observado em gelo de ácido fórmico irradiado por ^{252}Cf FF (Andrade et al. 2008). A dependência do rendimento dos íons dessorvidos com a nuclearidade é mostrada na Figura 4.15. A nuclearidade, n, é definida como o número de constituintes de um cluster. No caso de aglomerados de metanol, este parâmetro é entendido como o número de moléculas de CH_3OH que estão ligadas entre si e conectadas a um radical R^+. Apenas as séries dominantes $(CH_3OH)_mCH_3OH_2{}^+$ e $(CH_3OH)_mHCO^+$ serão consideradas aqui para esta análise.

Em geral, os rendimentos devido aos aglomerados (Y_C, *Yield* devido aos aglomerados)

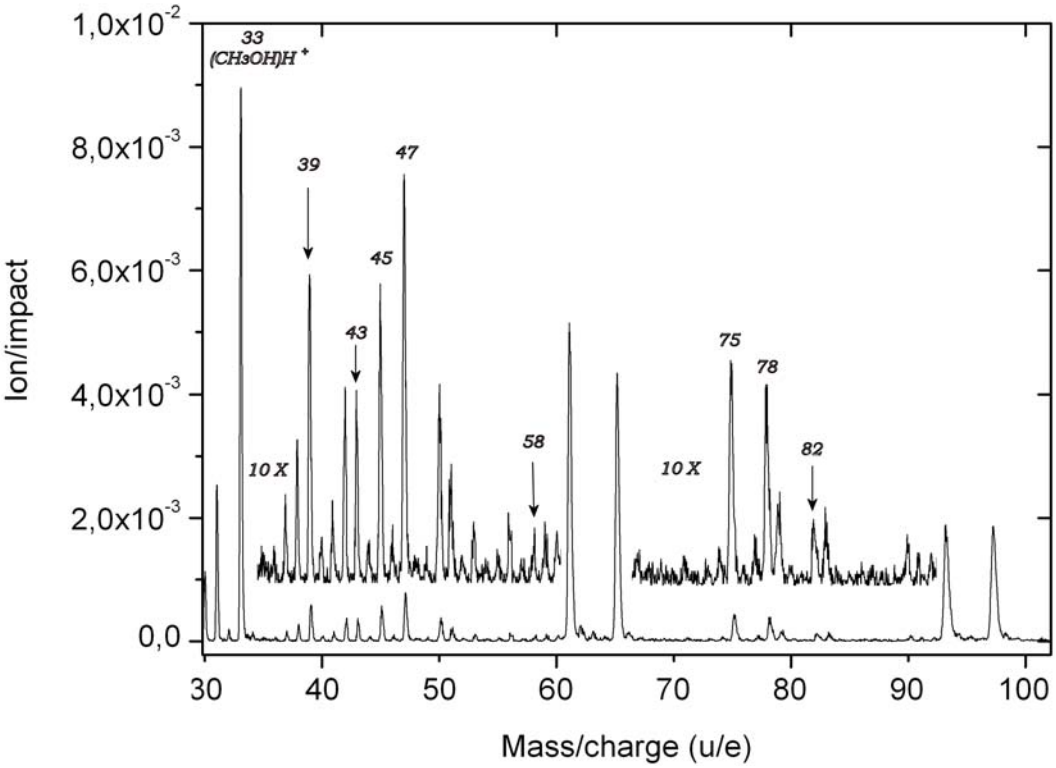

FIGURA 4.13: Espectro de PDMS dos íons dessorvidos do gelo de metanol mostrando as espécies formadas no intervalo de $30 \leq m/q \leq 100$ u/e.

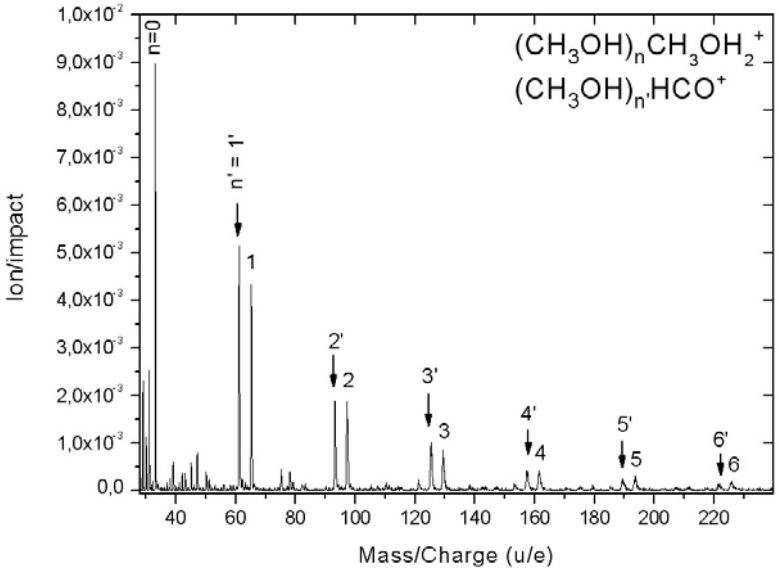

FIGURA 4.14: Espectro de íons dessorvidos de gelo de metanol mostrando as séries mais intensas usando a técnica de PDMS.

são descritos pela soma de duas exponenciais: $Y_C = Y_0{}^F \exp(-k^F n) + Y_0{}^S \exp(-k^S n)$, onde $Y_0{}^F$ e K^F são o rendimento para n = 0 e o coeficiente de inclinação relativo ao regime de decaimento rápido (F), respectivamente; $Y_0{}^S$ e K^S são os parâmetros correspondentes

ao regime de decaimento lento (Martinez et al. 2006). O significado desta expressão é atribuído à contribuição de dois mecanismos distintos de formação dos aglomerados. Neste trabalho, as séries parecem ter um comportamento de decaimento exponencial único, conforme pode ser visto na Figura 4.15. A Figura 4.15a mostra o ajuste linear numa escala semilog para ambas as séries. Os valores de k mostrados na figura dizem respeito ao decaimento rápido (k_F).

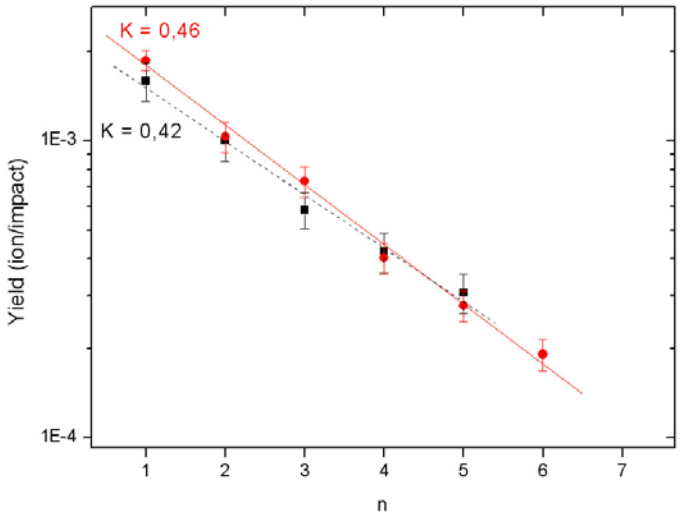

FIGURA 4.15: Dependência do rendimento dos aglomerados de metanol positivo com a nuclearidade, n, o número de moléculas de CH_3OH - Escala semilog.

Outras séries também estão presentes, mas as linhas são fracas e perdem a resolução na região de massas mais altas. Por isso, não entram nesta análise. Entre estas séries estão: i) $(CH_3OH)_pH_3O^+$ com $1 \leq p \leq 7$, $(CH_3OH)_qCH_3{}^+$ com $1 \leq q \leq 9$ e $(CH_3OH)_rH_2O^+$ com $1 \leq r \leq 3$.

O rendimento iônico total calculado através da área de todo o espectro de PDMS, incluindo todos os picos no intervalo de $1 \leq m/q \leq 310$ u/e é $2{,}15 \times 10^{-2}$ íons por impacto. A razão entre o rendimento total de aglomerados de metanol (TYC, o qual é $1{,}81 \times 10^{-2}$) e o rendimento total de fragmentos de metanol (TYF, o qual é $3{,}36 \times 10^{-3}$) é TYC/TYF = 5,39. Moléculas de metanol são, portanto, dessorvidas principalmente intactas, sobrevivendo a alta transferência de energia durante a colisão com os projéteis. Estas moléculas, ligadas a prótons e outros radicais, enriquecem o meio onde são dessorvidas, formando moléculas cada vez mais complexas.

4.2.2 PSD

A Figura 4.16 mostra dois espectros de rendimento total de íons (TIY) do metanol na borda 1s do oxigênio, representando o espectro de fotoabsorção. O espectro no topo diz

respeito ao metanol analisado neste trabalho a uma temperatura de 56 K, cobrindo uma região de energia do fóton que varia desde 530 eV até 550 eV, enquanto o espectro abaixo diz respeito ao espectro obtido na literatura para o metanol na fase gasosa, cobrindo uma faixa de energia entre 532 e 544 eV (Prince et al. 2002). As energias marcadas por A-E são aquelas escolhidas para a excitação do metanol durante a obtenção dos espectros TOF.

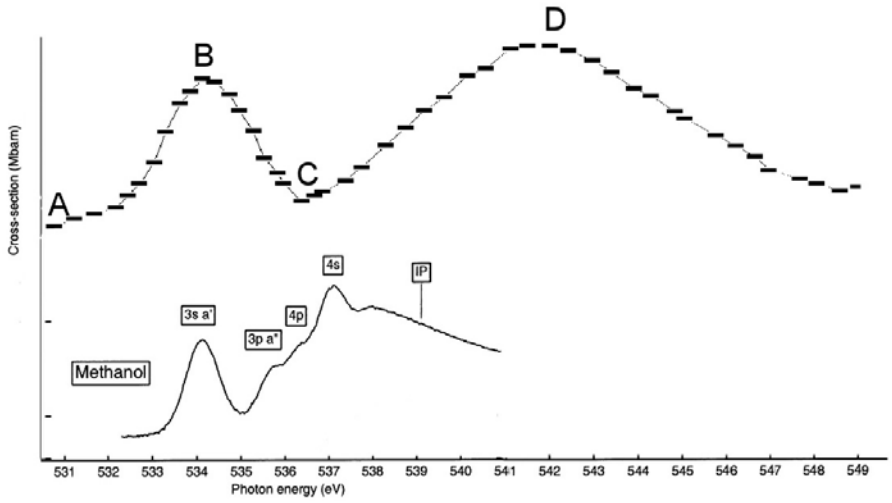

FIGURA 4.16: Espectro de NEXAFS do metanol na borda 1s do oxigênio. Topo: este trabalho; abaixo: comparação com o espectro de NEXAFS para o metanol (Prince et al. 2002).

Nosso espectro foi normalizado pela corrente do anel (I_{anel}) de armazenamento de elétrons do LNLS no momento da medida. Comparando este espectro de TIY com a literatura, percebe-se que apenas o primeiro pico possui uma certa correspondência, a qual diz respeito ao estado 3s a´. Mesmo assim, devido à grande largura deste pico, ele pode conter transições, como a 3p a´´. O segundo pico do espectro obtido é muito largo, contendo provavelmente o potencial de ionização. Devido à resolução experimental, nosso espectro de NEXAFS não consegue resolver todas as estruturas. Entretanto, vale ressaltar que há um alto rendimento total de íons na primeira ressonância (B) e após o potencial de ionização (D), que está localizado em 539,06 eV, segundo Hempelmann e co-autores (1999).

A Figura 4.17 mostra dois espectros de tempo de vôo típicos do metanol, sendo um de íons positivos e o outro de íons negativos, obtidos no LNLS usando a energia do fóton marcada por D na Figura 4.16. No início e no final dos espectros, separados por 311 ns, é possível observar picos devido aos fótons espalhados pela superfície do gelo. Este, assim como todo esse grupo de espectros do metanol, foi obtido nas mesmas condições que o ácido fórmico, possuindo desta forma, a mesma resolução em massa. Novamente aqui, o sinal do fóton tem FWHM em torno de 250 ps, $H^+ \sim 1.3$ ns e as outras espécies em torno

de $5 \leq$ FWHM ≤ 20 ns. Como pode ser visto nesta Figura 4.17, apenas os íons O^- e H^- são formados no espectro de íons negativos. Essa característica foi observada também no caso do ácido fórmico. Já o espectro de íons positivos é composto de várias outras espécies, sendo a mais intensa aquela correspondente à m/q = 14 ($CH_2{}^+$ e/ou CO^{2+}) e/ou 48 u/e, seguido pelo H^+. No caso do metanol, a probabilidade de formação da espécie $(HCOOH)H_2{}^+$ é muito pequena, sugerindo que a contribuição devido a esse intenso pico seja devido apenas à m/q = 14. Desta forma, como no caso do ácido fórmico, m/q = 14 é um intenso pico no espectro de PDMS. Apesar da baixa probabilidade de formação de íons multiplamente carregados em superfícies, principalmente com altos rendimentos, tais íons já foram observados. Desta forma, íons CO^{++} podem estar contribuindo para o pico de m/q 14, porém com menor intensidade do que os $CH_2{}^+$. O íon duplamente carregado H_3CO^{2+}/H_2COH^{2+} foi encontrado no espectro de tempo de vôo do metanol na fase gasosa na borda 1s do oxigênio (Hempelmann et al. 1999). A Figura 4.18 mostra os ajustes feitos nos picos usando lorentzianas.

Vários outros íons detectados são apresentados na Tabela 4.6. Na primeira coluna desta tabela, encontra-se o tempo de vôo experimental (TOF_{exp}), que é aquele onde o pico do respectivo fragmento aparece no espectro de PSD. Na segunda coluna, encontram-se os valores dos tempos de vôo teóricos (ToF_{teo}, o qual é o tempo de vôo encontrado na simulação usando o programa SIMION para os potenciais aplicados). Em geral, esses tempos de vôo não são exatamente os mesmos, mas devem ser bastante próximos, devido a fatores como inconstância dos potenciais aplicados (instrumental). Na terceira e quarta colunas, encontram-se os valores dos rendimentos iônicos (PPIY) e das larguras à meia-altura (PFWHM) dos picos dos íons positivos, respectivamente. Na quinta e sexta colunas estão esses mesmos parâmetros para os íons negativos. E, finalmente, na última coluna encontram-se as atribuições dos íons sugeridos.

Entre os íons atribuídos estão O^+, H_2O^+ e/ou CO^+, CH_3CO^+, alguns aglomerados de hidrogênio e de água como $(H_2O)H^+$ e $(H_2O)_2{}^+$.

O largo pico de m/q em torno de 175 ns é intenso e pode ser atribuído principalmente aos íons $C_2{}^+$, OH^+ e $H_3{}^+$. Devido à resolução obtida neste experimento, não é possível separá-los. Entretanto, a partir dos rendimentos do H^+ e do $H_2{}^+$, pode-se concluir que a fração da contribuição do $H_3{}^+$, embora existente, deve ser muito menor do que a contribuição do OH^+. Desta forma, a análise deste pico será feita considerando apenas contribuições dos íons OH^+ e $C_2{}^+$, mas deve-se ter em mente a pequena contribuição do $H_3{}^+$.

Não foi possível resolver a ambigüidade de alguns fragmentos, como por exemplo m/q = 14 (se é $CH_2{}^+$ ou CO^{++}) e 29 u/e (HCO^+ ou COH^+).

Espécies como $H_2{}^+$, $H_3{}^+$ e H_2O^+ foram também encontradas por Hempelmann et al

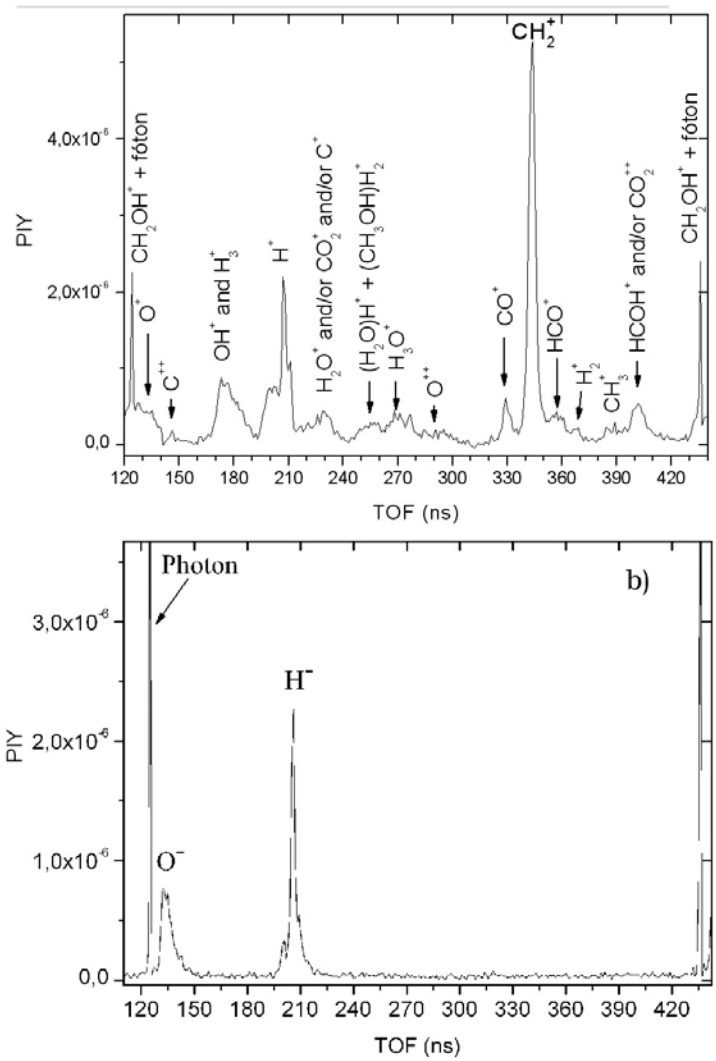

FIGURA 4.17: Espectro de tempo de vôo (a) positivo e (b) negativo do metanol condensado a 56 K na energia D do espectro de NEXAFS (TIY).

(1999) no espectro TOF de metanol em fase gasosa, ao incidirem fótons com energias nas bordas 1s do carbono e do oxigênio. Segundo eles, a presença dessas espécies não é limitada a uma ressonância especial, mas é visível em todo o espectro na borda 1s do oxigênio. Para os íons de hidrogênio e seus aglomerados, este é um resultado esperado já que, em geral, eles são dessorvidos pelo processo XESD. Entretanto, para melhor entendimento dos mecanismos de fragmentação do metanol, será mostrado mais adiante o comportamento do rendimento dos íons em função da energia na borda do oxigênio. Enquanto a formação de $H_2{}^+$ e $H_3{}^+$ é entendida pela fragmentação do grupo CH_3, a produção de H_2O^+ é surpreendente, especialmente por que dois átomos de hidrogênio estão ligados em sítios opostos na molécula do metanol (Hempelmann, et al. 1999). A formação de água é observada para álcoois com número de carbono maior do que um, por que um átomo de H do grupo CH_x pode chegar a uma distância curta o bastante para que ocorra uma reação

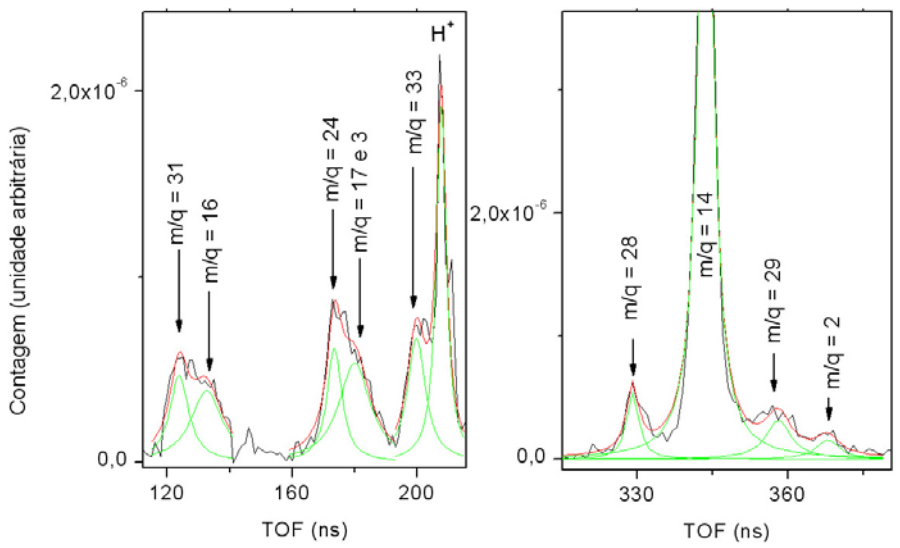

FIGURA 4.18: Ajustes utilizados na tentativa de separar picos que aparecem muito próximos no espectro TOF. Todos os ajustes foram feitos usando lorentzianas.

de recombinação direta. Uma possível e simples explicação para a formação desta espécie a partir do metanol talvez possa ser dada através da mobilidade do hidrogênio. Devido a essa mobilidade, algumas reações de rearranjo podem ocorrer, explicando a formação de H_2O^+ (Hempelmann, et al. 1999).

Como no caso do PDMS, aqui os fragmentos liberados devido à ruptura da ligação C−O (por exemplo: $CH_3{}^+$, $CH_2{}^+$, OH^+) também podem participar de importantes rotas de dissociação do metanol, cujos produtos finais podem ser: CH_3 + OH (e/ou $CH_3{}^+$ + OH^-) e CH_2 + H_2O^+.

Os espectros PSD de íons negativos do metanol condensado mostram apenas os íons O^- e H^-. Kühn e co-autores, num estudo de DEA para o metanol, verificaram a detecção de íons negativos como uma função da energia do elétron incidente (0−20 eV) e encontraram a formação de O^- como o fragmento mais intenso, além de OH^- e CH_3O^-. Para a formação de O^- eles consideraram três possibilidades, que são apresentadas na Figura 4.19 (Kühn et al. 1988).

Em (1), a molécula neutra de metano excitada contém energia interna suficiente para dissociação posterior. Em (2) ocorre uma decomposição e em (3), um íon metaestável é formado, o qual é decomposto posteriormente. Para a formação de H^-, a reação considerada é $CH_3OH + e^- \rightarrow H^- + CH_3O$.

Como já foi mencionado, o conhecimento dos rendimentos iônicos parciais dos íons dessorvidos em cada uma das energias e de suas razões nos dá informações importantes sobre o processo de fragmentação da molécula após a excitação de caroço. A Figura 4.20 mostra as mudanças no espectro TOF em função da energia de excitação e a Figura 4.21

TABELA 4.6: Tempos de vôo experimental e teórico, rendimentos iônicos positivos (PPIY) e negativos (NPIY), suas larguras à meia-altura positivas (PFWHM) e negativas (NFWHM) e atribuições para os fragmentos formados a partir da incidência de raio-X no gelo de metanol usando a técnica de PSD.

ToF_{exp}	ToF_{teo}	PPIY	PFWHM	NPIY	NFWHM	ion
123,64	121,5	5,49E-06	7,8043			CH_2OH^+
132,35	131,7	7,76E-06	12,873	7,51E-06	6,3146	O^+
146,16	148,7	5,49E-07	2,335			C^{++}
173,7	171,5	5,552E-6	5,72			$C_2{}^+$
176,56	179,7	1,49E-5	18,1			OH^+
	179,9					$H_3{}^+$
198,02	192	7,3843E-6	7,06			$CH_3OH_2{}^+$
207,65	205,7	1,08E-05	3,5416	8,63E-06	2,3031	H^+
228,7	226,4	8,41E-06	14,399			$H_2O^+/CO_2{}^+$
	233,55					C^+
254,1	257,5	3,93E-06	11,94			$(H_2O)OH^+$
						$(CH_3OH)H_2{}^+$
271,3	271,7	8,98E-06	16,669			H_3O^+
294,38	290,2	2,06E-06	10,429			$(H_2O)_2{}^+$
	296,5					O^{++}
329,67	324,7	2,08E-06	2,7913			CO^+
343,7	341,9	2,96E-05	3,5803			$CH_2{}^+$
357,9	361,2	2,51E-06	5,5237			HCO^+/COH^+
367,5	367,0	7,44E-07	3,8199			$H_2{}^+$
386,007	385,8	1,637E-6	5,9491			$(H_3O)_2H^+$
390,6	393,1	2,433E-7	2,2526			$CH_3{}^+$
401,7	401,1	6,334E-6	8,0391			$CO_2{}^{++}$
	397,2					$HCOH^+$

mostra as curvas de rendimento iônico positivo e negativo, em função da energia do fóton para o metanol a 56 K. No caso das curvas de rendimento dos íons negativos, somente foram utilizadas as energias A, B, D e E para a obtenção do espectro TOF.

Com a intenção de verificar a seletividade na quebra da molécula e discutir sobre os mecanismos de dissociação e ionização, as razões entre os rendimentos em diferentes energias e as razões de intensidades no espectro NEXAFS são apresentadas na Tabela 4.7.

Os resultados sugerem que o íon $C_2{}^+$ e $CH_2{}^+$ formam a partir do processo XESD. Além destes íons serem formados durante todo o intervalo de energia estudado, o aumento em seu rendimento segue a tendência do espectro de NEXAFS, não mostrando favorecimento de formação em nenhuma das energias estudadas.

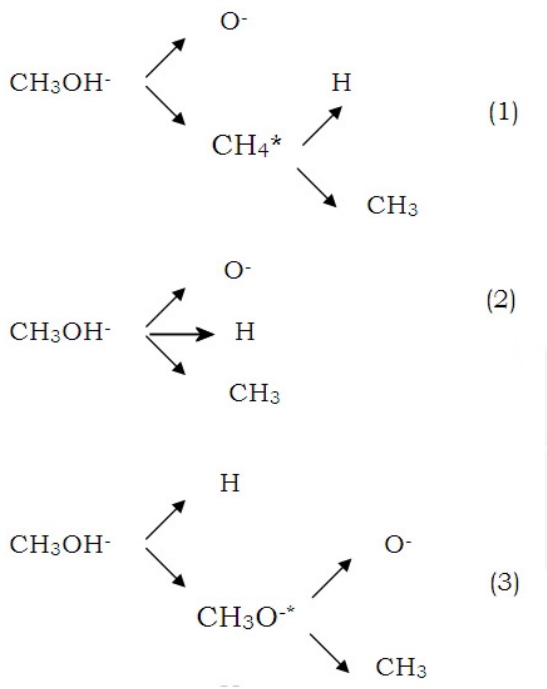

FIGURA 4.19: Rotas para a formação de O^- a partir da dissociação do metanol (Kühn et al. 1988).

Os rendimentos dos íons C^+, CO^+, HCO^+, CH_2OH^+ e $CH_3OH_2{}^+$ mostram aumento relativo significativo, na ressonância B, indicando que a excitação para o estado 3s a´ favorece a formação deles. Já os íons OH^+, CH_2OH^+ e CH_3OH^+ têm formação favorecida principalmente em D, após o potencial de ionização. Isto indica que o processo Auger normal deve ser o principal responsável pela dessorção desses íons.

A formação dos íons negativos observados neste trabalho, H^- e O^-, também é bastante favorecida na região de energia D e E, acima do potencial de ionização. Tais íons, também foram observados nos trabalhos de Stolte e colaboradores (2002). No trabalho de Stolte, além de H^- e O^-, o íon OH^- foi observado na borda 1s do carbono, mas ausente na borda 1s do oxigênio.

Acima do potencial de ionização, a principal contribuição para o processo de fragmentação é o decaimento Auger normal. O estado final no decaimento Auger normal tem dois buracos positivos em orbitais de valência. A produção de um ânion implica na criação simultânea de íons positivos com carga total ao menos igual a +3, o que parece não ser o caso em questão. Duas reações de dissociação do metanol, (4.4) e (4.5), provavelmente devem ocorrer após irradiação na borda 1 s do oxigênio para a formação dos íons negativos observados (Stolte et al. 2002).

$$CH_3OH^{2+} \rightarrow CH_2^+ + H^+ + H^+ + O^- \tag{4.4}$$

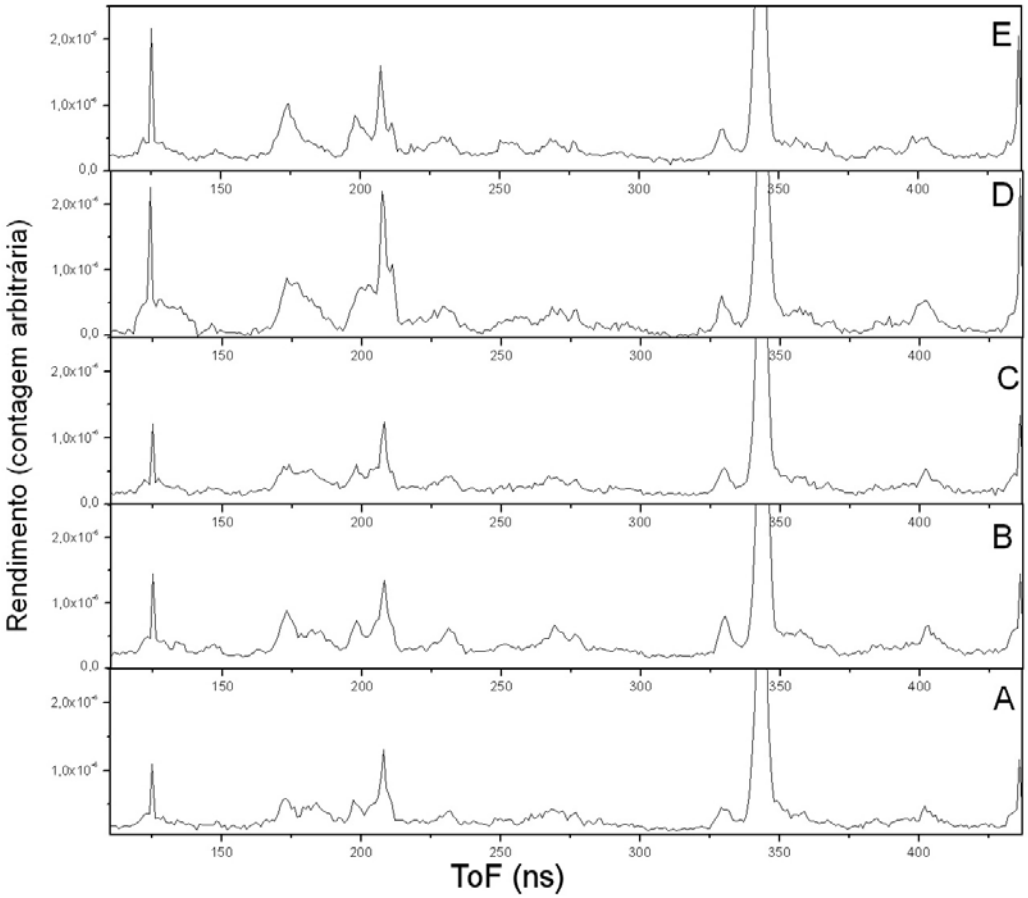

FIGURA 4.20: Comparação entre os espectros de tempo de vôo obtidos para o metanol condensado a 56 K nas diferentes energias de excitação. A = 532,0, B = 534,2, C = 537,0, D = 543,0, E = 550,0 eV.

$$CH_3OH^{2+} \rightarrow CH_2^+ + H^+ + H^- + O^+ \tag{4.5}$$

Tais reações, justificariam o alto rendimento de $CH_2{}^+$ nessas energias. Além disso, em energias mais altas do que o potencial de ionização há uma maior quantidade de elétrons secundários liberados para a superfície, os quais possuem baixa energia, favorecendo o DEA e aumentando a dessorção de íons negativos.

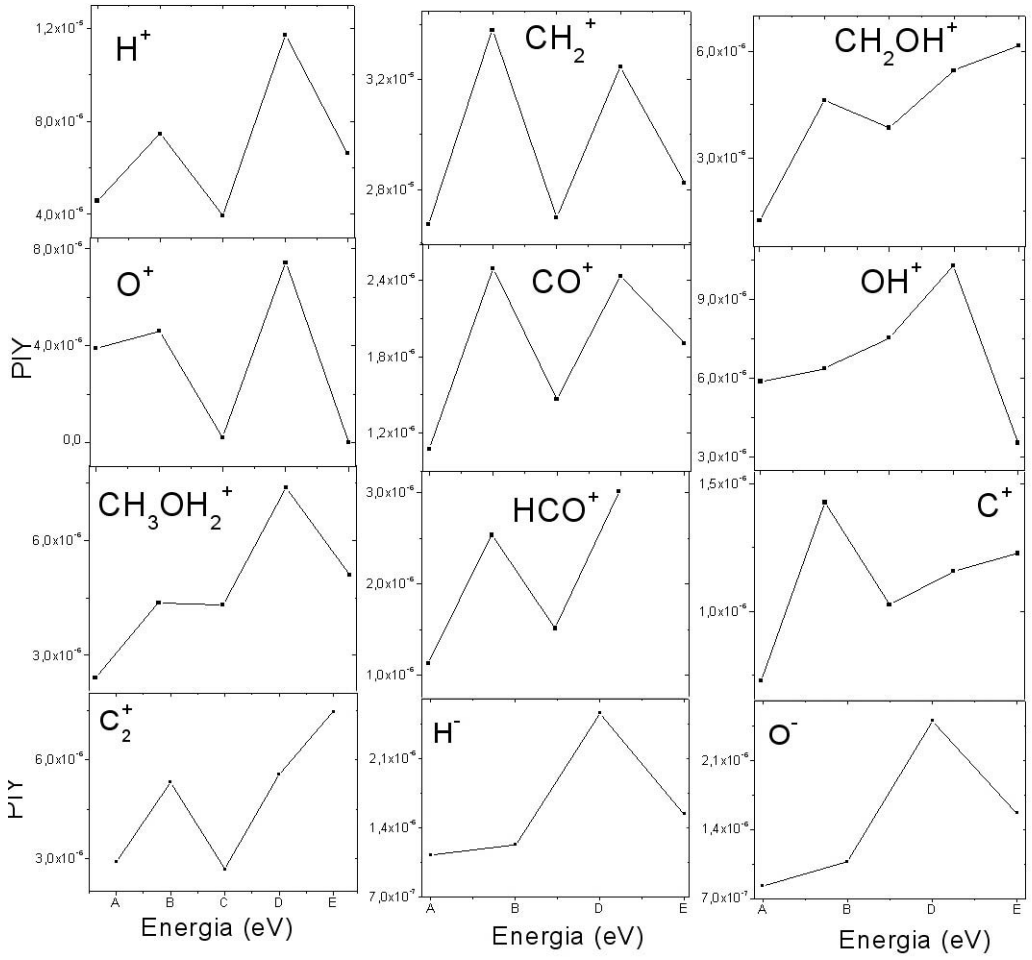

FIGURA 4.21: Curvas de rendimento dos fragmentos positivos e negativos dessorvidos em função da energia do fóton incidente, usando a técnica de PSD.

TABELA 4.7: Comparação entre o espectro de NEXAFS e os rendimentos iônicos dos espectros TOF para o metanol condensado. ($*$ indica que não foi possível medir o rendimento naquela energia.)

	I_B/I_A	I_D/I_A	I_D/I_B	I_E/I_B
NEXAFS	1,51	1,62	1,07	0,77
H^+	1,63	2,55	1,56	0,88
O^+	1,18	1,90	1,61	0
OH^+	1,08	1,75	1,62	0,56
C^+	1,97	1,60	0,88	0,86
$C_2{}^+$	1,83	1,91	1,04	1,40
HCO^+	2,23	2,40	1,19	$*$
$CH_2{}^+$	1,26	1,21	0,96	0,84
CO^+	2,32	2,26	0,97	0,76
CH_2OH^+	3,71	4,39	1,18	1,34
$CH_3OH_2{}^+$	1,81	3,05	1,68	1,16
H^-	1,09	2,28	2,09	1,25
O^-	1,30	3,02	2,32	1,45

4.2.3 ESD

Os dados baseados no uso da técnica de ESD para o metanol foram obtidos no LaQuiS/UFRJ. No caso desta molécula, o intervalo de energia utilizado para obtenção dos espectros TOF foi de 650 a 1500 eV. Para formação do filme, vapor de metanol foi introduzido na câmara a uma pressão de 1×10^{-8} mbar por 12 minutos. A atmosfera da câmara foi monitorada antes e durante a dosagem, para garantir que o metanol tenha sido introduzido corretamente na câmara para condensação do filme. A Figura 4.22 mostra os espectros de massa obtidos através de um espectrômetro do tipo quadrupolo da atmosfera da câmara de vácuo, onde 4.22a) e 4.22c) estão na mesma escala e dizem respeito ao espectro de massa antes e durante a admissão de metanol na câmara, respectivamente. O painel 4.22b) corresponde a uma ampliação do painel 4.22a).

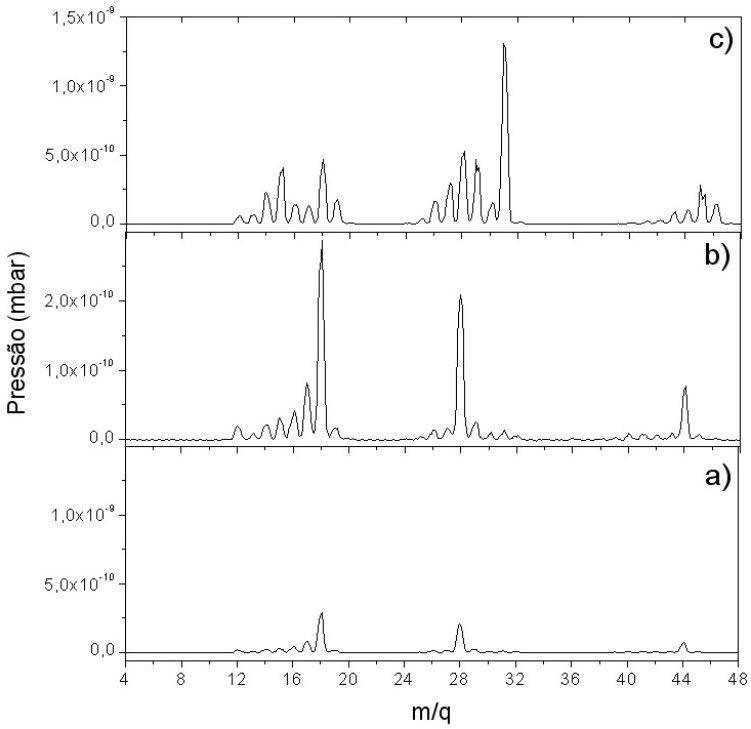

FIGURA 4.22: Espectros de tempo de vôo do tipo quadrupolo a) antes da dosagem; b) é uma ampliação do espectro a) e c) durante a dosagem.

Além disso, o cálculo das áreas dos picos foi feito através da soma das contagens num certo intervalo de canais (integração), o qual tinha máximo no valor de massa/carga do íon estudado e uma distribuição aproximadamente gaussiana/lorenziana. Foi feita essa escolha por causa da baixa resolução de alguns picos de massas maiores do que 40 u/e, nas energias mais baixas. Tais picos não puderam ser ajustados por lorentzianas nem gaussianas. Acredita-se que nenhuma informação foi perdida devido a esta escolha. A Figura 4.23a mostra uma ampliação da região em torno de m/q = 15 u/e no espectro

do metanol a 1500 eV, enquanto 4.23b, 4.23c e 4.23d mostram as curvas de rendimento para o íon de m/q = 15 u/e, obtidas a partir de diferentes procedimentos. As bases dos picos estão misturadas. Desta forma, tais curvas de rendimento foram obtidas usando três tipos de ajuste do pico. O primeiro ajuste, dado pela integração, pode ser visto na Figura 4.23b. O segundo e o terceiro ajustes, foram feitos usando gaussianas, mas na Figura 4.23c usou-se apenas o pico de m/q = 15, ignorando os outros e na Figura 4.23d o ajuste foi feito junto com os outros picos, tentando desconvoluí-los usando a tarefa de ajuste de "múltiplos picos gaussianos", ajustando uma gaussiana para cada pico, mas todos (12 a 16 u/e) de uma vez. O íon de m/q = 15 foi escolhido por fornecer ajustes gaussianos seguros para comparação, pois para todas as energias, eles se mostraram característicos. Detalhes sobre as curvas de rendimento serão discutidos mais adiante.

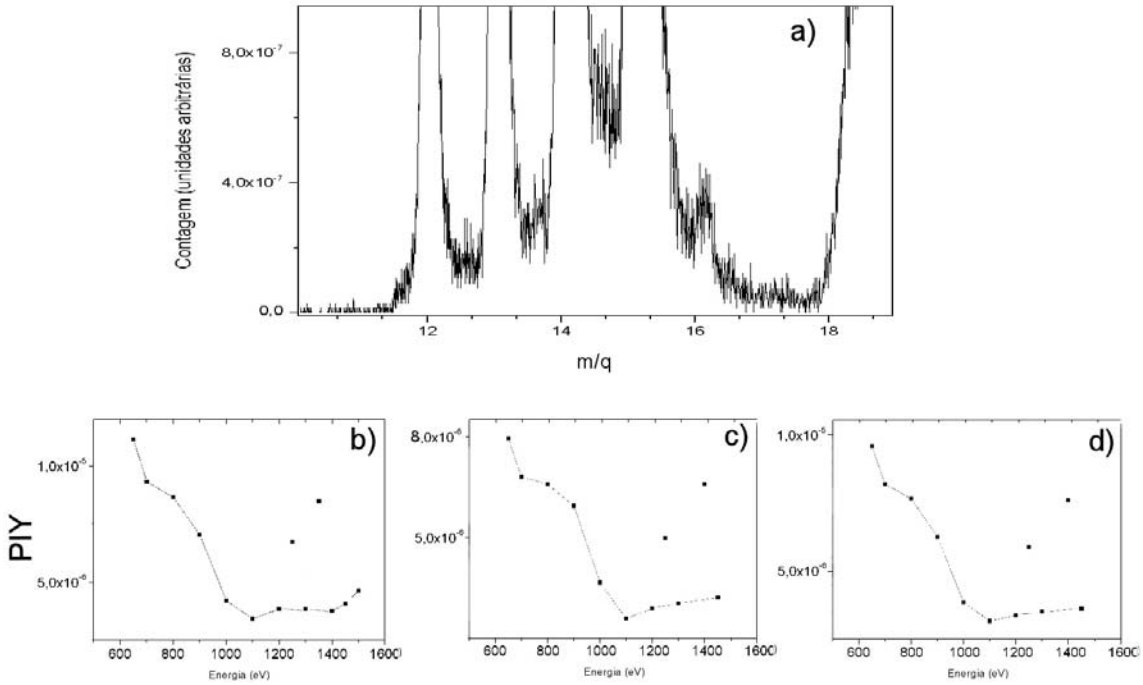

FIGURA 4.23: No topo: a) Ampliação do espectro de ESD do metanol na região de m/q = 15 u/e. Abaixo: Curvas de rendimento do fragmento positivo de m/q 15, usando b) integrate, c) ajuste gaussiano simples e d) ajuste de múltiplos picos gaussianos.

Para uma visão geral, a Figura 4.24 mostra o espectro de íons positivos dessorvidos no intervalo de m/q de 1 até 80 u/e, obtido a partir do impacto de elétrons com energia de 1500 eV na superfície congelada de metanol a 142 K. A calibração dos espectros foi realizada como descrita no capítulo referente à parte experimental, onde selecionamos dois picos de massa e tempo-de-vôo conhecidos. No presente trabalho, foram escolhidos os picos referentes ao H^+ e H_3O^+. Substituindo seus valores de massa/carga e tempo-de-vôo na

equação do TOF, obtém-se os parâmetros A e B da equação. Estes parâmetros foram utilizados nesta mesma equação para calcular os valores de massa/carga para os tempos de vôo dos picos desconhecidos.

H^+ é o fragmento mais intenso, sendo seguido por m/q = 19 (H_3O^+), 15 ($CH_3{}^+$), 14 ($CH_2{}^+$) e 2 u/e ($H_2{}^+$). A Tabela 4.8 mostra os rendimentos dos fragmentos dessorvidos e as larguras à meia-altura dos picos para metanol condensado a 142 K, irradiados por elétrons de 1500 eV. A origem das espécies iônicas, a partir da irradiação por elétrons de 1,5 keV em metanol condensado com diferentes espessuras do filme, foi discutida por Kawanowa e co-autores (2003). Neste trabalho, eles mostram que dependendo da espessura do filme, a dessorção relativa de H^+ muda, sendo muito pequena para quimissorção e aumenta com a espessura do filme. De acordo com estes autores, H^+ surge da decomposição do grupo metil e, além disso, a liberação de H^+ a partir do grupo hidroxil é pouco provavel. Os resultados de Kawanowa são diferentes daqueles obtidos por Burrows e co-autores (1979), no qual eles argumentam que H^+ surge tanto da quebra da ligação C-H quanto da quebra de OH.

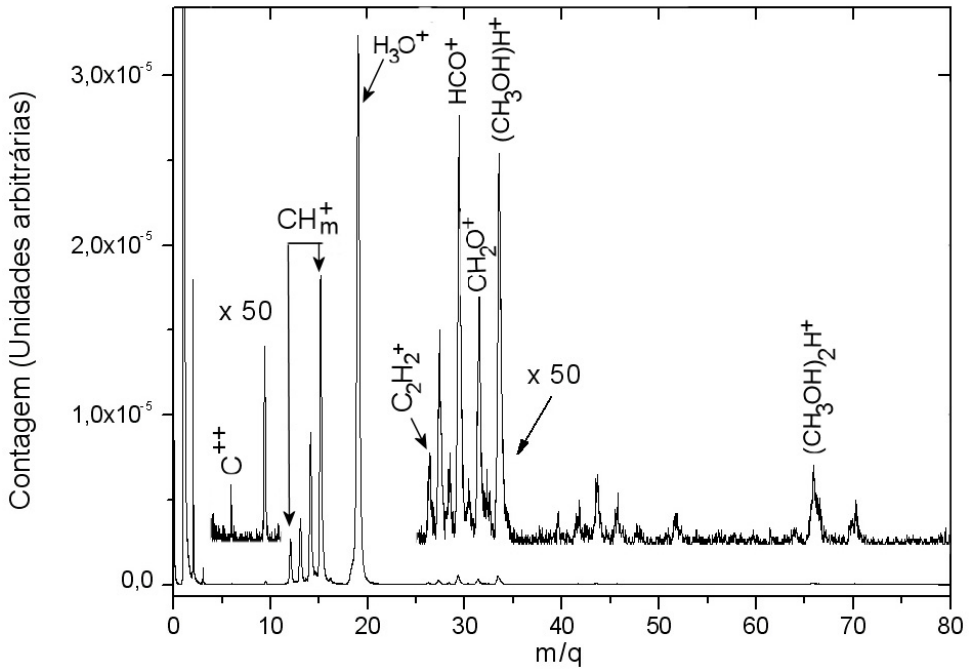

FIGURA 4.24: Espectro de massa do metanol condensado a 142 K usando a técnica de ESD. Energia dos elétrons: 1500 eV.

Outras espécies são mostradas na Tabela 4.8. Fragmentos com m/q > 38 u/e apresentam baixa intensidade, com exceção da m/q = 65 u/e, e são formados apenas aqueles cujo o número total de elétrons é par. Como no caso da técnica de PDMS, aglomerados moleculares ($(CH_3OH)_nH^+$) são também vistos no espectro de ESD, mas diferentemente do caso de PDMS, a nucleação é pequena, com termos apenas até n = 2 (m/q = 65 u/e). Os

TABELA 4.8: Rendimento dos íons positivos (PIY) e largura à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 99 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 1500 eV no gelo de metanol.

m/q	PPIY ($\times 10^{-8}$)	FWHM	Íons Sugeridos
1	10300	0,031	H^+
2	115	0,049	$H_2{}^+$
3	6,27	0,051	$H_3{}^+$
18/2	4,02	0,110	H_3O^{++}
12	62,6	0,198	$C_2{}^+$
13	93,5	0,200	CH^+
14	220	0,195	$CH_2{}^+$
15	454	0,202	$CH_3{}^+$
16	12,0	0,163	O^+
19	1240	0,305	H_3O^+
26	4,05	0,191	$C_2H_2{}^+$
27	10,2	0,195	$C_2H_3{}^+$
28	4,11	0,328	$C_2H_4{}^+$
			CO^+
29	21,3	0,212	$C_2H_5{}^+$
			HCO^+
31	13,3	0,209	CH_2OH^+
33	22,3	0,235	$CH_3OH_2{}^+$
43	3,86	0,193	
45	2,61	0,089	$C_2H_5O^+$
65	6,74	0,434	

aglomerados são formados devido às ligações de hidrogênio, as quais podem ser reforçadas pela forte interação íon-dipolo. Esta série foi também encontrada contendo até 4 termos nos trabalhos de Kawanowa e co-autores (2003). Desta forma, acreditamos que o fato de só termos encontrado dois termos desta série tenha sido causado pelo menor tempo de aquisição do espectro somado à possibilidade de neutralização, já que esses íons de altas massas têm menores velocidades de dessorção, quando comparados com os íons mais leves, sendo, conseqüentemente, de difícil observação. O uso de potenciais de extração mais elevados e tempos de aquisição mais longos podem diminuir esse problema.

Além desta série, Kawanowa e co-autores (2003) também encontraram os íons $CH_2{}^+$, $CH_3{}^+$, CHO^+ e CH_3O^+, os quais também foram encontrados aqui, além da fraca estrutura relativa ao íon da molécula pai, CH_3OH^+.

O principal processo responsável pela dessorção dos íons nesta faixa de energia dos elétrons deve ser o processo Auger, o qual está associado à excitação e/ou à ionização de

um elétron de camada interna. Assim, a fim de verificar a importância deste mecanismo, foram obtidos vários espectros em diferentes energias do feixe de elétrons incidente (E_i) na amostra de metanol a 142 K. As curvas de rendimento (área do pico normalizada pelo número de starts) para os principais fragmentos formados são mostradas desde a Figura 4.25 até a Figura 4.29. A fim de observar uma possível seletividade no processo de dessorção, a qual já foi relatada em alguns estudos de dessorção induzida por fótons, um amplo intervalo de energia foi estudado. Entretanto, algumas diferenças importantes entre as excitações devido aos elétrons e fótons devem ser lembradas. No caso da excitação e ionização estimulada por elétrons, o impacto dos elétrons fornece apenas uma parte de sua energia e momento para o alvo, podendo causar qualquer excitação numa faixa de energia entre 0 e a energia do elétron incidente, enquanto a absorção de fóton ressonante transfere toda a sua energia e momento para o sistema, promovendo somente excitações relativas a energia igual a hν, onde ν é a freqüência da radiação incidente.

Já foi dito anteriormente que a seção de choque de ionização máxima para elétrons é alcançada quando a energia primária dos elétrons incidentes (E_i) é de 2 a 3 vezes a energia do limiar de ionização, enquanto que a seção de choque máxima para fótons é alcançada quando a energia do fóton é igual à energia do limiar de ionização. Desta forma, a faixa de energia escolhida aqui para a realização deste estudo foi de 650−1500 eV, porque além de ter apresentado resultados mais interessantes com relação à seletividade da quebra de ligações em outros estudos do grupo de química de superfícies do LaQuiS, esta é uma faixa de energia de excitação/ionização 2 a 3 vezes maior do que a energia de excitação/ionização, quando se utiliza fótons para quebra seletiva de ligações que contêm átomos de C e O. Vale a pena lembrar que excitações por feixes de elétrons são menos específicas do que excitações por fóton ressonante.

A Figura 4.25 mostra as curvas de rendimento dos aglomerados de hidrogênio com a variação da energia dos elétrons incidentes (E_i), enquanto as Figuras 4.26 e 4.27 mostram os comportamentos dos rendimentos das séries de hidrocarbonetos $CH_n{}^+$ e $C_2H_m{}^+$ conforme a energia na faixa de 650 a 1500 eV. As razões m/q = 28 e 29 u/e devem apresentar também contribuições devido às espécies CO^+ e HCO^+. Todas essas figuras mostram comportamentos muito similares entre si. Os dois pontos solitários no gráfico, que não foram ligados aos demais, dizem respeito a dois espectros que foram obtidos nas energias de 1250 e 1350 eV. Todo esse conjunto de espectros foram obtidos nas mesmas condições. Entretanto, começamos a aquisição dos dados com a amostra polarizada com +500 V, a qual se manteve constante e variamos a energia do feixe de elétrons, começando com 1000 eV e terminando em 150 eV. Entretanto, os pontos referentes à energia de 1250 eV (+ 500 V na amostra + 750 eV do canhão) e 1350 eV (+ 500 V na amostra + 850 eV do

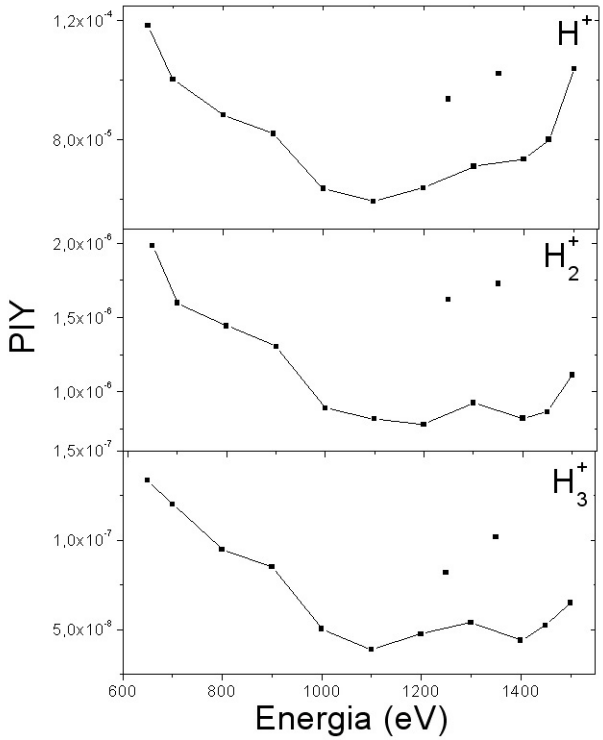

FIGURA 4.25: Curvas de rendimento iônico para os íons atômicos e moleculares de hidrogênio, usando a técnica de ESD. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV.

canhão) foram obtidos após o canhão de elétrons chegar a energia de 150 eV, ou seja, após decrescer até 150 eV, o canhão voltou a funcionar em energias mais altas (850 eV e 750 eV, respectivamente). Essa mudança pode ter causado algum problema instrumental, causando esses pontos com rendimentos mais altos do que o esperado. Assim, tais curvas serão repetidas futuramente para verificar se os comportamentos são reprodutíveis.

Todas as curvas de rendimento dos íons positivos uma vez ionizados têm rendimento máximo na energia de 650 eV, seguido de um aumento no rendimento em torno de 800-850 eV, o qual pode estar associado à borda 1s do carbono. Os rendimentos caem progressivamente, chegando num mínimo em torno de 1000 eV. Após, ficam aproximadamente constantes até aproximadamente 1450 eV. Com exceção da Figura 4.28, todas as curvas mostram uma tendência que sugere uma subida próxima à borda do oxigênio, em torno de 1500 eV. Tudo isso, sugere alguma seletividade de quebra de ligações, uma vez que o potencial de ionização para o átomo de C é $\simeq$ 285 eV e para o átomo de O é $\simeq$ 530 eV (para fótons).

Como já mencionado anteriormente, não é esperado que espécies duplamente carregadas se formem em superfície, visto que a neutralização concorre com o processo de dessorção. Entretanto, as razões m/q 6,0 (C^{++}), 8,0 (O^{++}) e 9,5 u/e (H_3O^{++}) foram encontradas no nosso espectro de ESD, e suas curvas de rendimento podem ser vistas na Figura 4.29. Vale a pena notar que estas espécies possuem rendimento muito baixo e os erros associados às

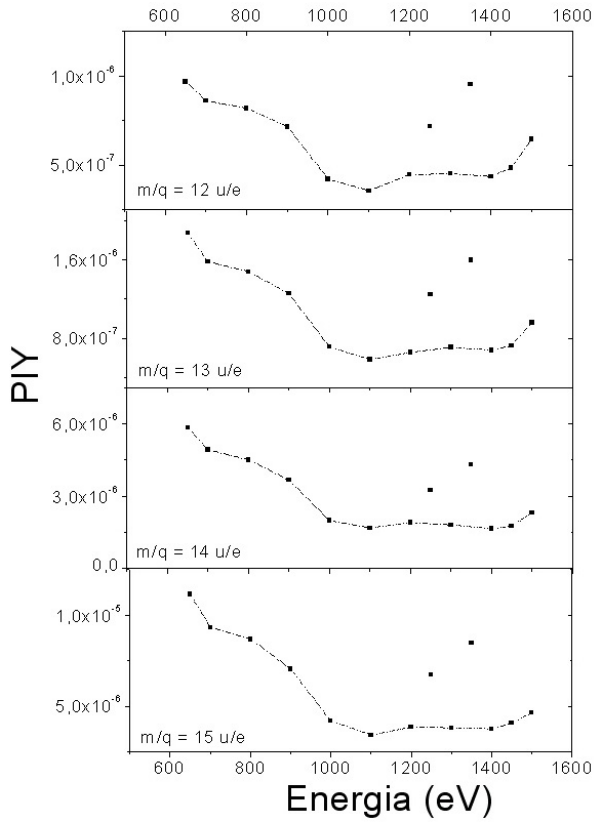

FIGURA 4.26: Curvas de rendimento iônico para $CH_n{}^+$ com $0 \leq n \leq 3$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV.

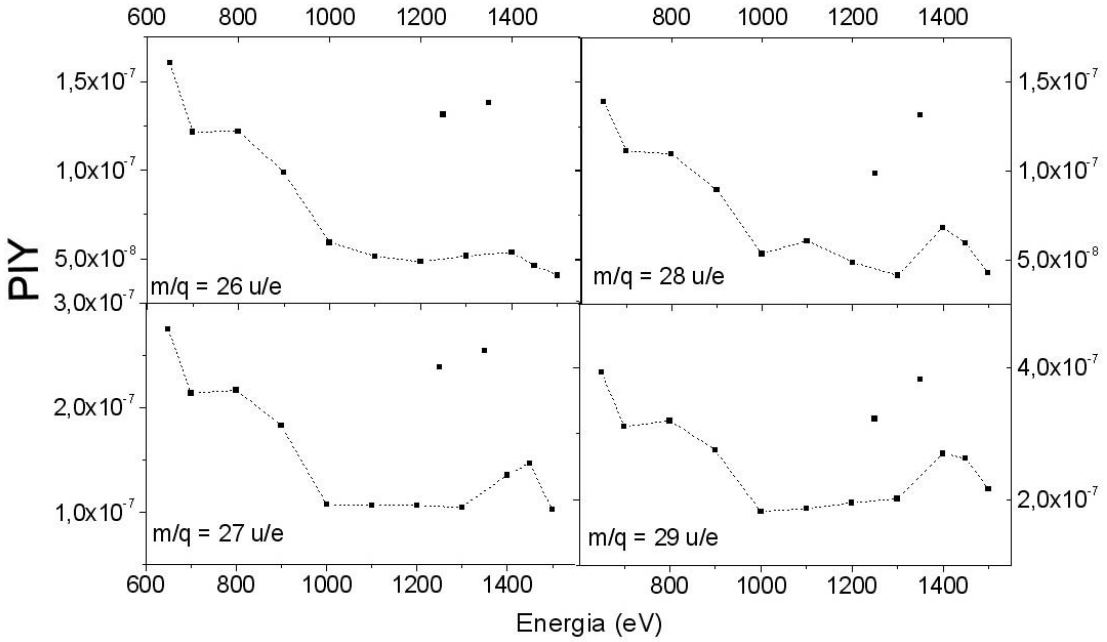

FIGURA 4.27: Curvas de rendimento iônico para $C_2H_n{}^+$ com $2 \leq n \leq 5$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV.

medidas de rendimento iônico podem ultrapassar 20 %.

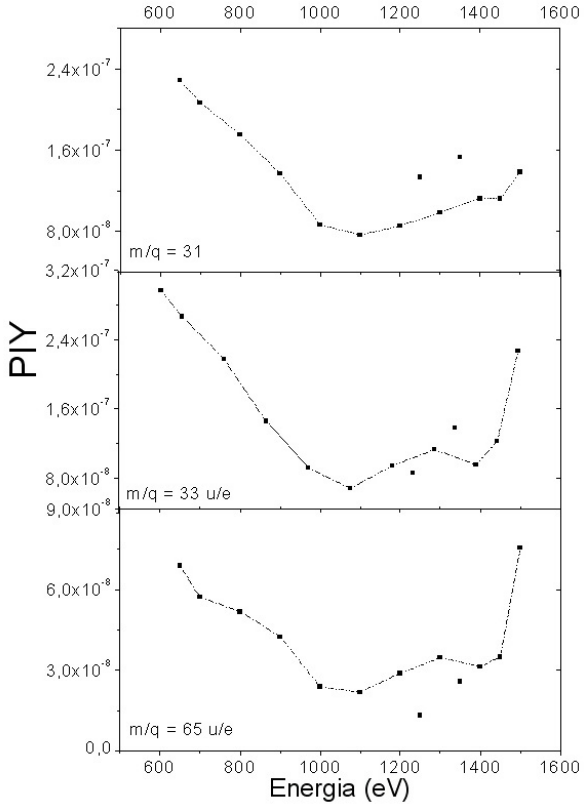

FIGURA 4.28: Curvas de rendimento iônico para o fragmento CH_2OH^+ e para os dois aglomerados de metanol $(CH_3OH)H^+$ e $(CH_3OH)_2H^+$, usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV.

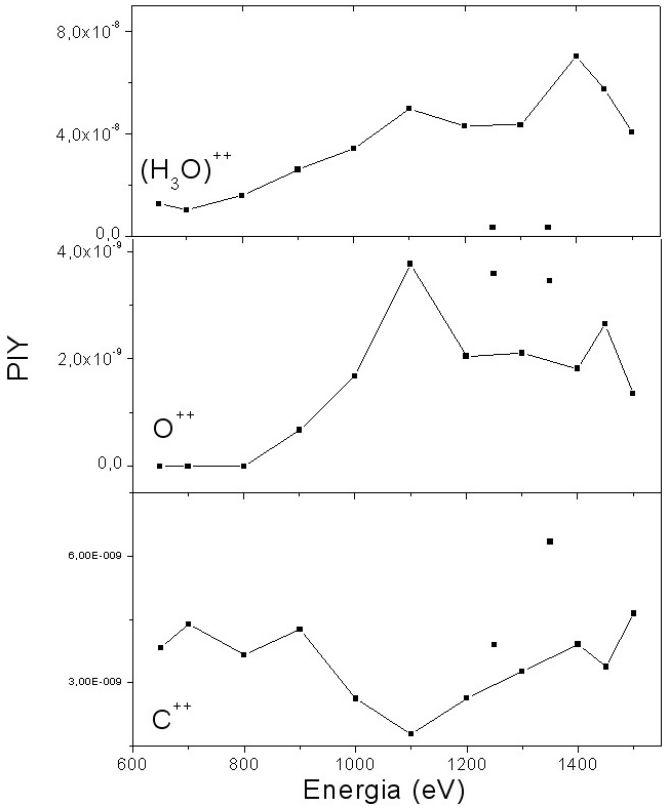

FIGURA 4.29: Curvas de rendimento iônico para os fragmentos duplamente carregados C^{++}, O^{++} e H_3O^{++} usando a técnica de ESD em metanol a 142 K. $650 \leq E_i \leq 1500$ eV.

4.3 O Etanol

O etanol, ou o álcool etílico (CH_3CH_2OH), é uma molécula orgânica relativamente pequena, sendo o segundo álcool mais simples. Desta forma, essa molécula serve, assim como o metanol, como um sistema modelo para o estudo de outras moléculas maiores adsorvidas num substrato.

Esta molécula é de fundamental importância tanto na astronomia quanto na química, uma vez que ela é encontrada em várias regiões astrofísicas e usada em muitos processos de limpeza de materiais, os quais são estudados por técnicas de laboratório. Entre as regiões astrofísicas nas quais o etanol está presente, destacam-se regiões associadas à formação estelar como Sg B2 (Zuckerman et al. 1975; Nummelin et al. 2000; Irvine et al. 1987), Orion KL (Turner 1991; Ohishi et al. 1995; Schilke et al. 1997), Sg A (Minh et al. 1992), G34.3+0.2 (Snyder 1996), G34.3+0.15 (MacDonald et al. 1996; Millar, Macdonald & Habing 1995) e cometas, como o cometa Hale-Bopp (C/1995 O1) (Crovisier et al. 2004; Crovisier & Bockelée-Morvan 1999).

O etanol pode ser formado na fase gasosa a partir da reação proposta por Herbst & Leung (1986):

$$H_2O \ + \ C_2H_5^+ \ \rightarrow \ h\nu + \ CH_3CH_2OH_2^+ \ \overrightarrow{e^-} \ CH_3CH_2OH \ + \ H \tag{4.6}$$

Entretanto, há forte indício de que a formação de moléculas mais complexas, como o etanol, esteja associada às regiões ricas em poeira. Alguns modelos mostram que o etanol pode ser formado na superfície dos grãos interestelares como resultado da hidrogenação e oxidação do C_2H_2 (acetileno) nestes grãos ou ainda, assim como o metanol, a partir da hidrogenação de CO e H_2CO (Charnley, et al. 1992; Caselli, et al. 1993). Se uma fonte de radiação próxima existir, tais moléculas dessorvem do grão e são liberadas na fase gasosa segundo as equações 4.7 e 4.8:

$$CH_3OH_2^+ + H_2CO \rightarrow HCOOCH_4^+ + H_2 \tag{4.7}$$

$$CH_3OH_2^+ + CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2OH^+ + H_2O \tag{4.8}$$

Mais recentemente, Millar e co-autores (1991) e Charnley e colaboradores (1992) propuseram um caminho alternativo de formação para o etanol, envolvendo reações com o hidrônio nos mantos dos grãos interestelares, conforme pode ser visto na equação 4.9.

$$H_3O^+ \ + \ C_2H_4 \ \rightarrow \ h\nu \ + \ CH_3CH_2OH_2^+ \ \overrightarrow{e^-} \ CH_3CH_2OH \ + \ H \tag{4.9}$$

Recombinações dissociativas podem ocorrer posteriormente, formando formiato de metila ($HCOOCH_3$) e dimetil éter (CH_3OCH_3). Acredita-se que grande parte destas moléculas se formem na superfície dos grãos, sendo muito difícil a formação em ambientes desprovidos de poeira (Mehringer et al. 1996).

Recentes observações na região de formação estelar Sg B2 mostram que moléculas como formiato de metila e cianeto de etila se originam predominantemente numa região que coincide com a região que emite o contínuo de poeira nos comprimentos de onda milimétricos (Snyder et al. 1994; Miao et al. 1995; Kuan et al. 1996). A íntima relação observada entre os grãos de poeira e as espécies moleculares mais complexas, fortalece os modelos atuais de química grão-superfície.

A fotodissociação e a fotoionização do etanol foi estudada experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (Xu et al. 1999; Feng & Brion, 2002; Itakura et al. 2003). Poucos estudos existem na literatura sobre a fotoabsorção e fotoionização desta molécula na região dos raios-X. Pilling (2005) estudou experimentalmente essa molécula na fase gasosa usando fótons com energia de 275, 292 e 300 eV. Dentre os fragmentos observados estavam as séries de hidrocarbonetos $CH_n{}^+$, $C_2H_n{}^+$, e a série H_pCO^+. Na energia de 275 eV, CH_2OH^+ teve o maior rendimento, com produção cerca de duas vezes maior do que o H^+. O pico de m/q = 29, o qual pode ser atribuído aos íons HCO^+ e/ou $C_2H_5{}^+$, mostrou-se em torno de 30 % mais intenso do que o H^+. O pico de m/q = 32, CH_3OH^+, é pouco intenso e m/q = 33, $(CH_3OH)H^+$, é ausente. O pico referente ao íon da molécula pai ($CH_3CH_2OH^+$) mostrou um rendimento elevado, em torno de aproximadamente 80 % relativo ao H^+.

A formação de íons negativos após impacto de elétrons de baixa energia (0-19 eV) em etanol foi estudada nas fases gasosa e condensada por Orzol e colaboradores (2007). Etanol na fase gasosa exibiu duas ressonâncias localizadas em 5,5 eV e em 8,2 eV, associada com a seletividade na decomposição do íon precursor. Na ressonância de menor energia (5,5 eV), apenas O^- é formado, enquanto em 8,2 eV é observada a formação de OH^- e um fraco sinal de $CH_3CH_2O^-$ devido à perda do hidrogênio neutro. Para um filme de 3 monocamadas de CH_3CH_2OH, o fragmento mais intenso é o íon H^-, aparecendo a partir de um pico ressonante largo entre 7 e 12 eV.

4.3.1 ESD

Até onde sabemos, não existem trabalhos sistemáticos, usando espectroscopia de massa de tempo de vôo, sobre a dessorção do etanol condensado a partir do impacto de fótons ou elétrons, com energias na faixa dos raios-X. Com o intuito de contribuir para o estudo de ESD de etanol condensado, espectros de tempo de vôo foram obtidos, utilizando elétrons

com energias entre 650-2500 eV. Tal experimento, além de fornecer informações sobre a seletividade da quebra de ligações e sobre a fragmentação do etanol, simula a interação de elétrons do vento solar/estelar nas superfícies congeladas de grãos, planetas, luas e cometas. Todos esses dados foram obtidos no LaQuiS-UFRJ.

Como no caso do metanol, vapor de etanol foi admitido na câmara de UHV, que se encontrava a uma pressão base em torno de 5×10^{-10} mbar e na qual havia um substrato metálico em contato com um criostato de nitrogênio, à temperatura de 142 K. O vapor de etanol é, dessa forma, condensado sobre o substrato. A pressão na câmara durante a dosagem se manteve em torno de 1×10^{-8} mbar por 10 minutos. Para garantir que o etanol estava sendo admitido na câmara, foram obtidos espectros de massa com o quadrupolo antes e durante a dosagem (Figura 4.30).

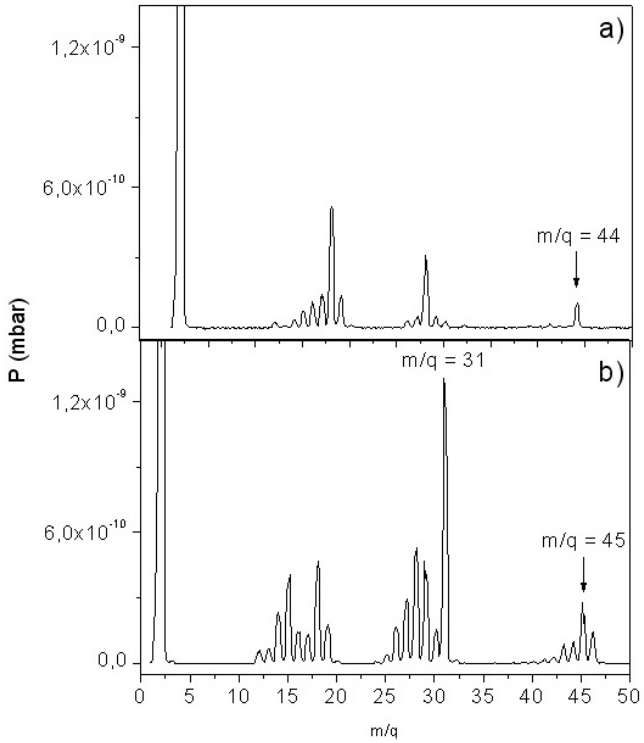

FIGURA 4.30: Espectros de massa do tipo quadrupolo da atmosfera da câmara de UHV obtidos antes (a) e durante (b) a dosagem de etanol para formação do filme a ser analisado.

A aquisição dos dados foi dividida em três partes. Na primeira, foram obtidos espectros de tempo de vôo com a amostra polarizada com um potencial constante de +500 V e variou-se a energia do feixe de elétrons de forma decrescente de 1000 até 150 eV, obtendo-se espectros de íons positivos com energias de impacto equivalentes ao intervalo de 650-1500 eV. Na segunda parte, o intervalo de energia do feixe foi o mesmo, mas a amostra foi polarizada com um potencial pulsado de −500 V, a fim de obter-se espectros de íons negativos. Como no caso da medida de íons negativos, o potencial é pulsado e é aplicado

na amostra com um atraso em relação à incidência do feixe de elétrons. O intervalo de energia estudado é equivalente a 150 até 1000 eV. E finalmente, na terceira parte da aquisição, a amostra esteve carregada com um potencial contínuo de +1200 eV, e o feixe variou decrescentemente de 900 até 150 eV, obtendo-se espectros positivos com energias de impacto equivalentes ao intervalo entre 1350 e 2100 eV.

Também como no caso do metanol, o cálculo das áreas foi feito através da integração do pico. A Figura 4.31 mostra um espectro típico do etanol com energia de impacto de 2000 eV. Apenas alguns íons são assinalados no espectro para evitar confusão visual. Detalhes sobre as atribuições dos picos e seus rendimentos para a energia de 2000 eV são mostrados na Tabela 4.9, onde a primeira coluna diz respeito ao rendimento do íon, na segunda encontra-se a massa/carga correspondente, na terceira a FWHM do pico e, finalmente, na quarta coluna encontra-se o íon sugerido.

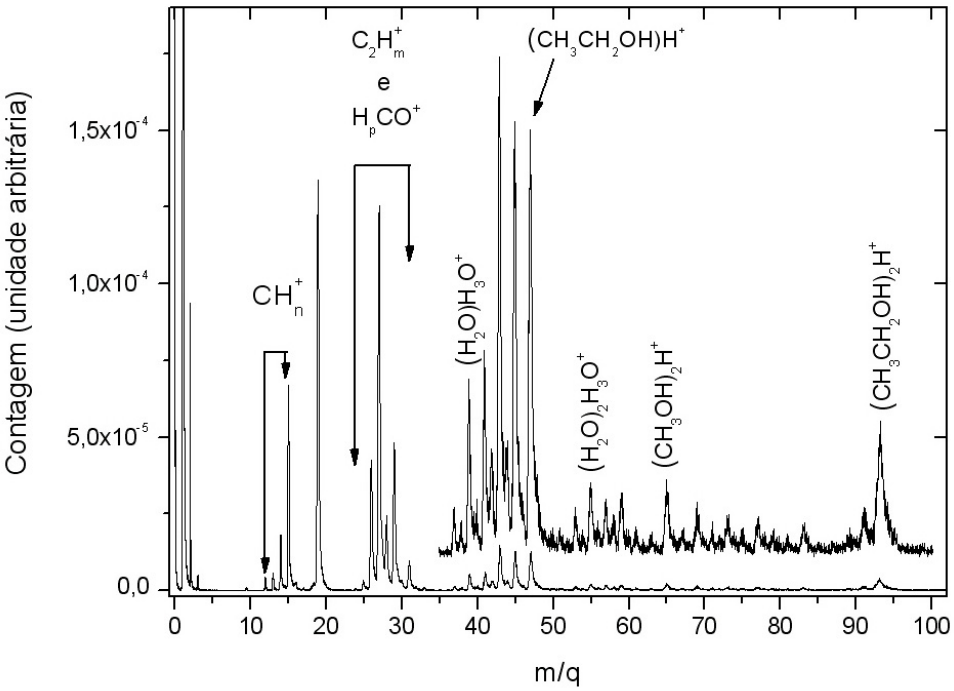

FIGURA 4.31: Espectros de massa/carga do etanol com energia de impacto de elétros de 2000 eV.

TABELA 4.9: Rendimentos e larguras à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 2000 eV no gelo de etanol.

m/q	Rendimento $\times 10^{-7}$	FWHM	Íons Sugeridos
1	1136	0,046	H^+

continua na próxima página

Tabela 4.9: Rendimentos e larguras à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 2000 eV no gelo de etanol.

m/q	Rendimento $\times 10^{-7}$	FWHM	Íons Sugeridos
2	16,18	0,069	H_2^+
3	1,239	0,080	H_3^+
9,5	0,4173	0,24	H_3O^{++}
12	2,662	0,12	C^+
13	4,298	0,19	CH^+
14	13,04	0,18	CH_2^+
15	49,12	0,19	CH_3^+
16	2,721	0,16	O^+ e/ou CH_4^+
19	84,24	0,26	H_3O^+
24	1,818	0,25	C_2^+
25	7,809	0,35	C_2H^+
26	60,59	0,31	$C_2H_2^+$
27	159,8	0,29	$C_2H_3^+$
28	37,31	0,31	$C_2H_4^+$ e/ou CO^+
29	75,10	0,30	$C_2H_5^+$ e/ou HCO^+
30	7,099	0,46	$C_2H_6^+$ e/ou $HCOH^+$
31	12,83	0,31	H_2COH^+
33	1,581	0,21	$(H_3COH)H^+$
37	2,998	0,28	$(H_2O)H_3O^+$
38	3,278	0,32	$(H_3O)_2^+$
40	5,365	0,58	C_2O^+
41	26,63	0,39	C_2OH^+
42	10,96	0,55	HC_2OH^+
43	34,44	0,37	CH_2COH^+
44	7,530	0,56	CO_2^+ e/ou CH_3COH^+
45	21,71	0,41	$CH_3CH_2O^+$
47	17,68	0,47	$(CH_3CH_2OH)H^+$
49	1,937	0,22	$(CH_3OH)OH^+$
51	3,268	0,46	$(CH_3OH)H_3O^+$

continua na próxima página

Tabela 4.9: Rendimentos e larguras à meia-altura (FWHM) dos fragmentos de m/q $\leq$ 100 u/e formados a partir do impacto de elétrons com energia de 2000 eV no gelo de etanol.

m/q	Rendimento $\times 10^{-7}$	FWHM	Íons Sugeridos
52	2,573	0,53	$(H_2O)_2O^+$
53	7,842	0,54	$(H_2O)_2OH^+$
55	12,34	0,40	$(H_2O)_3H^+$
56	4,536	0,65	$(H_3O)_2H_2O^+$
57	6,841	0,46	$(H_3O)_3$
58	3,564	0,64	$CH_3(CO)CH_3{}^+$?
59	4,377	0,51	$(CH_3(CO)CH_3)H^+$?
61	2,307	0,62	$(CH_3CH_2CH_3OH)CH_3{}^+$
			$(CH_3OH)HCO^+$
62	1,242	0,34	$(CH_3CH_2OH)O^+$
63	3,125	0,47	$(CH_3OH)CH_2OH^+$
			$(CH_3CH_2OH)OH^+$
64	1,237	0,25	$(CH_3OH)_2{}^+$
			$(CH_3CH_2OH)H_2O^+$
65	6,848	0,68	$(CH_3OH)_2H^+$
71	3,114	0,32	$(H_2O)_3OH^+$
73	4,553	0,41	$(H_2O)_3H_3O^+$
77	5,804	0,67	$(CH_3CH_2OH)CH_3O^+$
79	5,803	0,86	$(CH_3CH_2OH)CH_3OH_2{}^+$
81	3,696	0,28	$(CH_3OH)_2OH^+$
83	3,485	0,61	$(CH_3OH)_2H_3O^+$
91	8,075	0,78	$(CH_3CH_2OH)CH_3CH_2O^+$
93	10,78	1,41	$(CH_3CH_2OH)_2H^+$

O íon H^+ possui o mais alto rendimento, sendo seguido pelo íon $C_2H_3{}^+$. Os íons da série $C_2H_m{}^+$ possuem alto rendimento, enquanto o rendimento de OH^+ é nulo, o que pode sugerir a alta eficiência, em torno desta energia, na quebra da ligação C-O, liberando hidrocarbonetos positivamente carregados e OH neutro ou negativo. Como pode ser visto na Figura 4.32, o espectro de íons negativos do etanol mostrou apenas a formação do íon H^-, mas não é possível garantir que OH dessorva principalmente em sua forma neutra,

pois sua ausência pode ser devida ao baixo potencial de extração utilizado ou a algum efeito instrumental, visto que a configuração para a obtenção dos íons negativos é diferente daquela para os íons positivos. Além disso, pode ocorrer uma reação de dissociação, como no caso do metanol, em que os produtos dessorvidos sejam hidrocarbonetos, O^+, H^+ e/ou H^-.

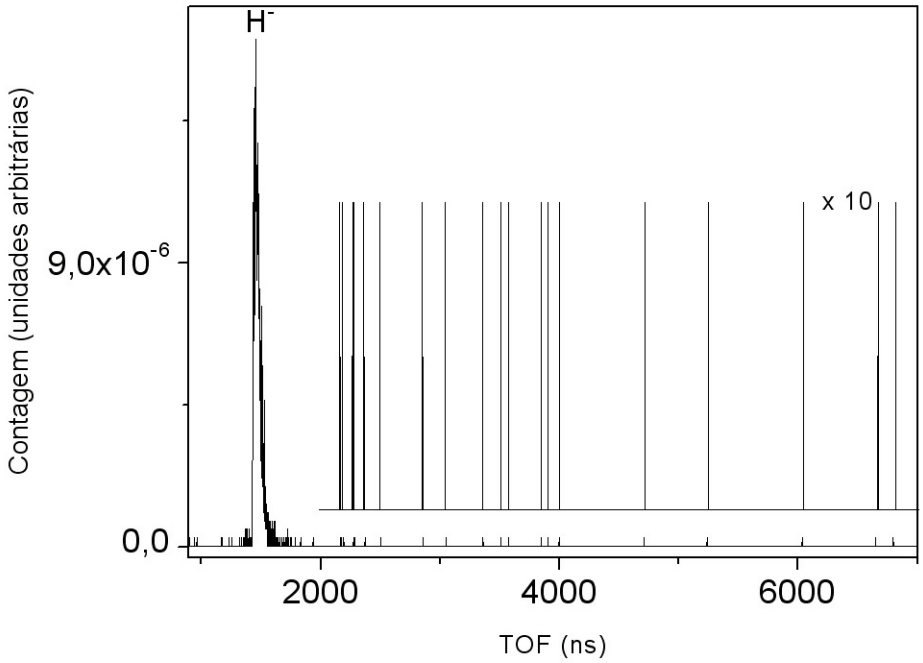

FIGURA 4.32: Espectro TOF dos íons negativos dessorvidos da superfície do etanol a 142 K.

Metanol deprotonado e protonado são também formados no espectro de íons positivos, enquanto o pico referente ao íon de m/q 32 (metanol) é nulo. Aglomerados de metanol, $(CH_3OH)_nH^+$, $(CH_3OH)_nOH^+$, $(CH_3OH)_nHCO^+$, e etanol, $(CH_3CH_2OH)_nH^+$, entre outros, são observados com n variando de 1 até 2. Detalhes podem ser vistos na Tabela 4.9.

As curvas de rendimento dos íons positivos dessorvidos da superfície do etanol são mostradas desde a Figura 4.33 até a Figura 4.37. Do lado esquerdo dessas figuras, estão as curvas de rendimento dos íons positivos referentes ao intervalo de energia entre 650 e 1500 eV, enquanto o lado direito diz respeito às curvas de rendimento dos íons positivos dessorvidos nas energias dentro do intervalo de 1350 a 2100 eV. Todas estas curvas possuem comportamento similar, com exceção das curvas referentes aos íons de massa/carga = 24 ($C_2{}^+$), 30 (CH_2O^+ ou $HCOH^+$) e 41 (C_2OH^+). O íon $C_2{}^+$ não é observado até 1000 eV, é praticamente zero até a energia de 1450 eV e mostra um máximo alargado, começando em 1500 eV. Já o pico referente ao íon de massa/carga = 30 u/e não aparece no espectro positivo de ESD no intervalo de energia de 650 a 1500 eV. Após 1500 eV, este íon começa a

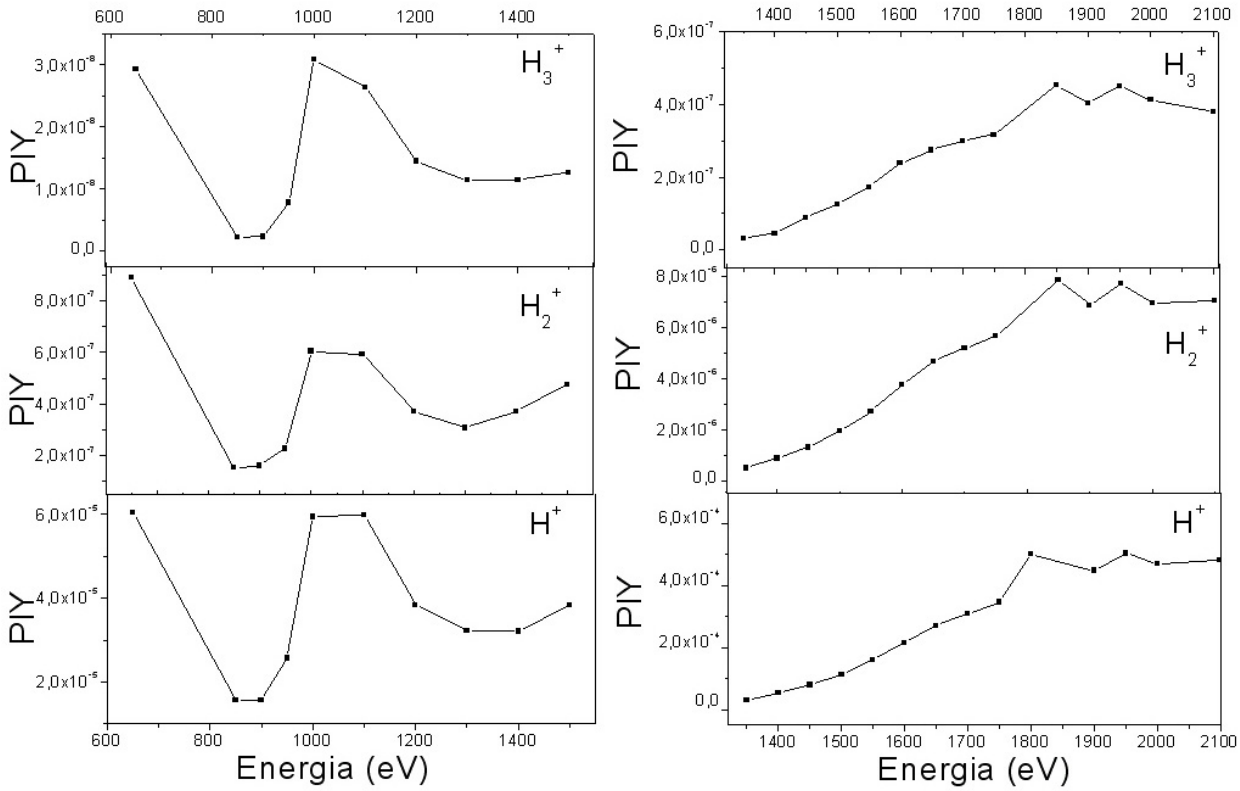

FIGURA 4.33: Curvas de rendimento dos íons da série $H_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e à direita $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV

dessorver e mostra um rendimento aproximadamente constante, mostrando uma tendência à queda em torno de 2000 eV. O íon de m/q = 41 u/e é muito fraco e ruidoso. Tal fato pode estar comprometendo sua curva de rendimento.

Com exceção dessas três curvas que se mostraram diferentes, todas as demais curvas de rendimento à esquerda das figuras, as quais se referem ao intervalo de 650-1500 eV, mostram um alto rendimento em torno de 650 eV, mas tal rendimento cai em 850 eV e volta a subir, mostrando rendimentos máximos em torno de 1050 eV. Já as curvas de rendimento devido ao intervalo de energia de 1350 a 2100 eV mostram uma subida em torno de 1500 eV, a qual deve estar relacionada com a borda 1s do oxigênio ($\sim$ 530 eV para fótons). Entretanto, seu máximo é alcançado em torno de 1850 eV.

As formas das curvas de rendimento sugerem alguma seletividade na fragmentação. Entretanto, não é trivial explicar, usando o mecanismo Auger, os diferentes máximos que aparecem nas curvas de rendimento. Não se pode também descartar a contribuição do substrato para a dessorção dessas espécies. O filme pode estar tão fino que o substrato possa estar tendo um papel importante na dissociação e ionização das molécula adsorvidas, contribuindo com elétrons secundários (elétrons Auger e fotoelétrons). Estes elétrons

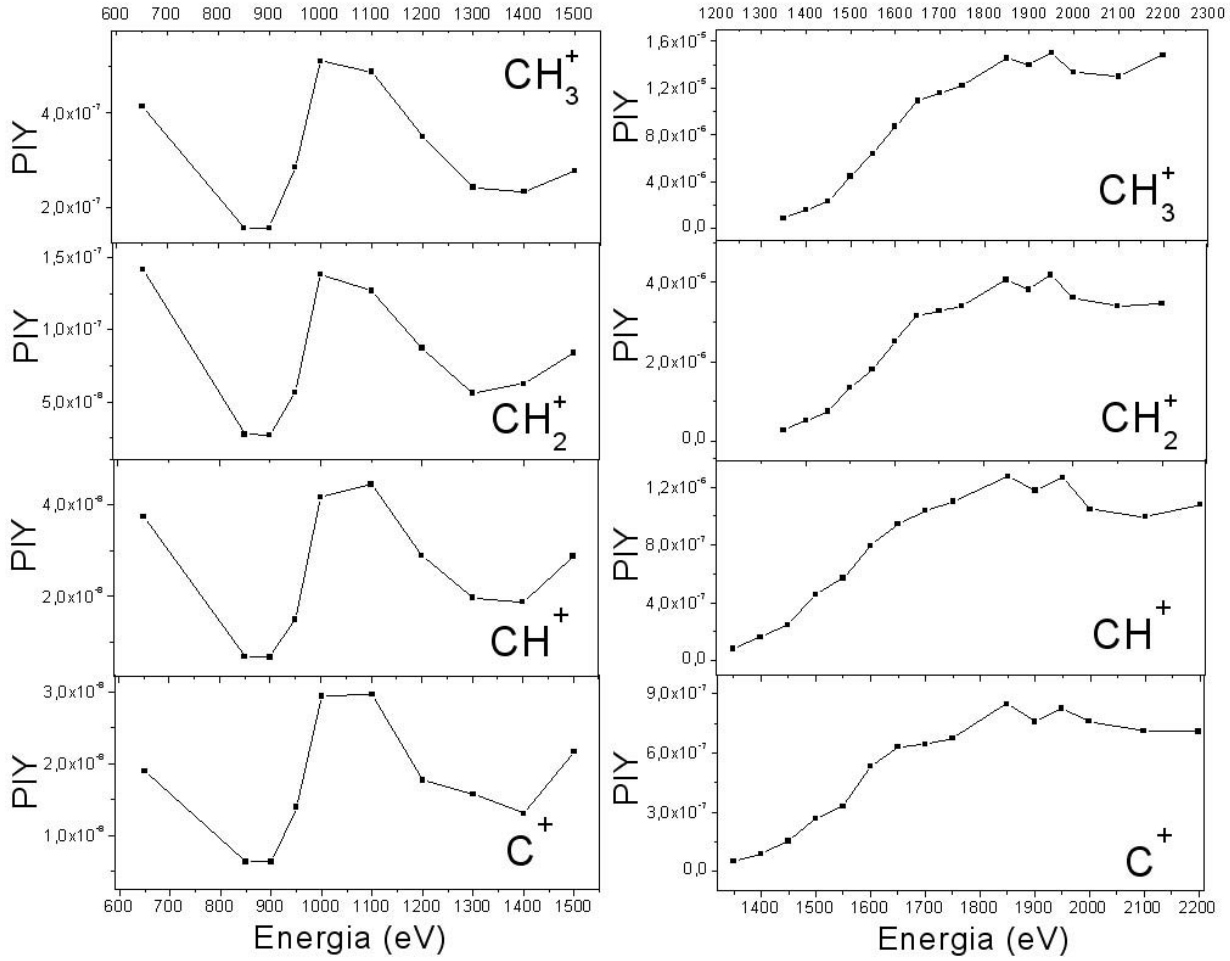

FIGURA 4.34: Curvas de rendimento dos íons da série $CH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e à direita $1350 \leq E_i \leq 2100$eV

possuem energias menores do que as energias dos elétrons incidentes e podem interagir com o filme de etanol, produzindo ionizações e quebras das ligações.

A larga banda na região de energias mais altas, com máximo em torno de 1850 eV sugere que os íons são dessorvidos principalmente devido a elétrons secundários emitidos pelos constituintes do substrato, como cromo, manganês, ferro, entre outros. Tais elétrons podem causar ionização do nível 2p do cromo, 2p do magnésio e 2p do ferro, os quais estão em torno de 580 eV, 650 eV e 700 eV, respectivamente, usando fótons.

Estes elétrons arrancados (secundários) como no caso anterior, apesar de possuírem energias menores que a do feixe de elétrons incidentes, podem produzir ionizações e quebras das ligações. Tal processo é bastante complicado, devido à grande quantidade de componentes que podem contribuir nessa faixa de energia e que fazem parte da constituição do substrato, sendo desta forma difícil relacioná-los a uma ionização específica. Uma forma de contornar este problema, diminuindo a contribuição do substrato, seria formar filmes

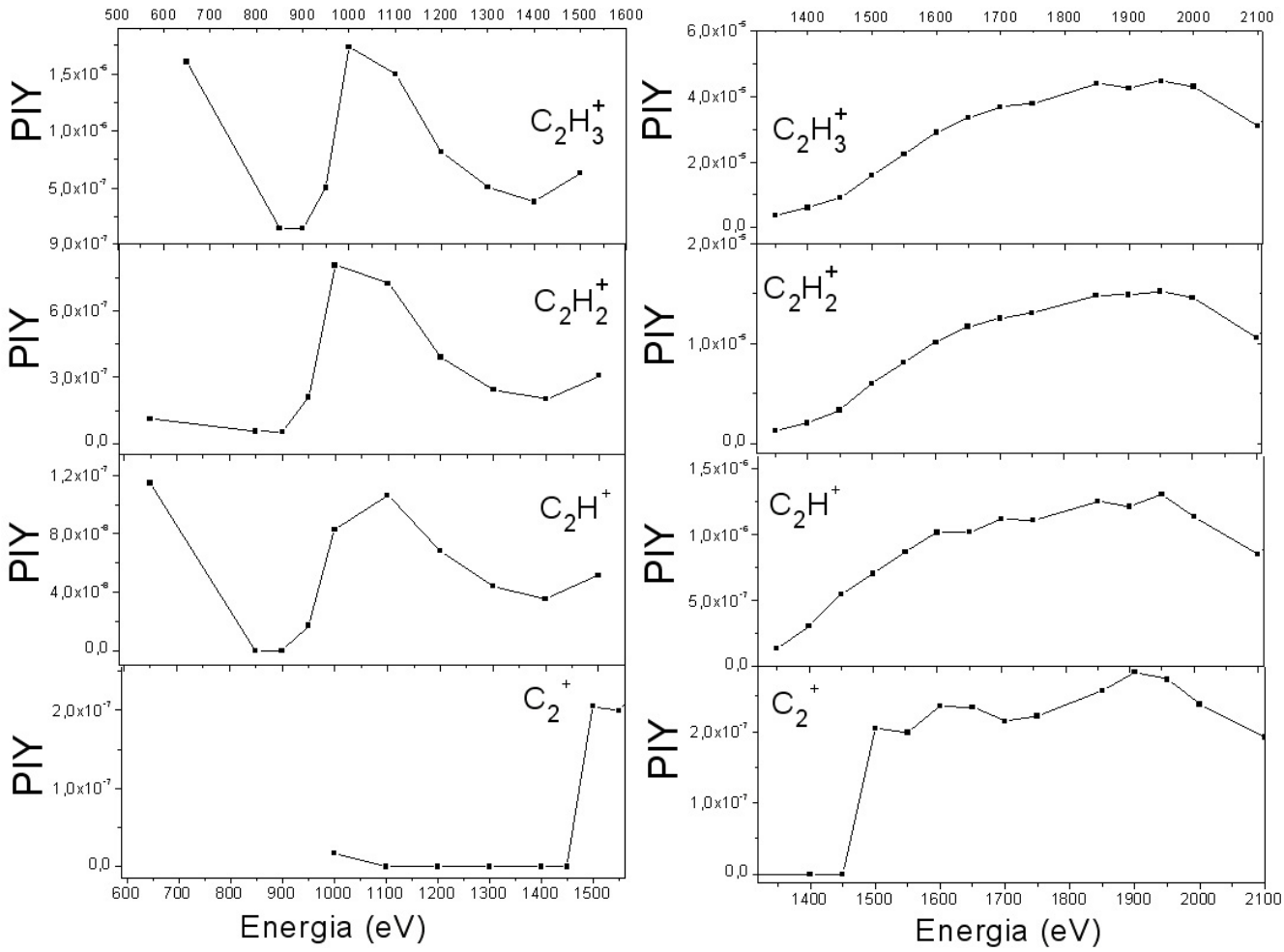

FIGURA 4.35: Curvas de rendimento dos íons da série $C_2H_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV, e à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV

mais espessos para a obtenção dos espectros.

A Figura 4.38 mostra a curva de rendimento do íons H^-. Tal curva mostra um máximo em torno da região correspondente à energia de excitação de caroço do carbono, usando elétrons. Isso sugere que haja uma seletividade na formação de H^- em torno da energia de 650 eV. Sabe-se que se o íon negativo é formado devido ao mecanismo de ASID, íons multiplamente carregados devem ser formados.

Já foi visto que para o metanol, usando fótons como agentes ionizantes, o processo Auger normal parece ser o responsável pela formação dos íons negativos, a partir de ionizações positivas duplas, gerando íons negativos. Usando o mesmo raciocínio, poderíamos sugerir a reação 4.10 para a dissociação do etanol:

$$CH_3CH_2OH^{2+} \rightarrow CH_3CH^+ + O^+ + H^- + H^+ \tag{4.10}$$

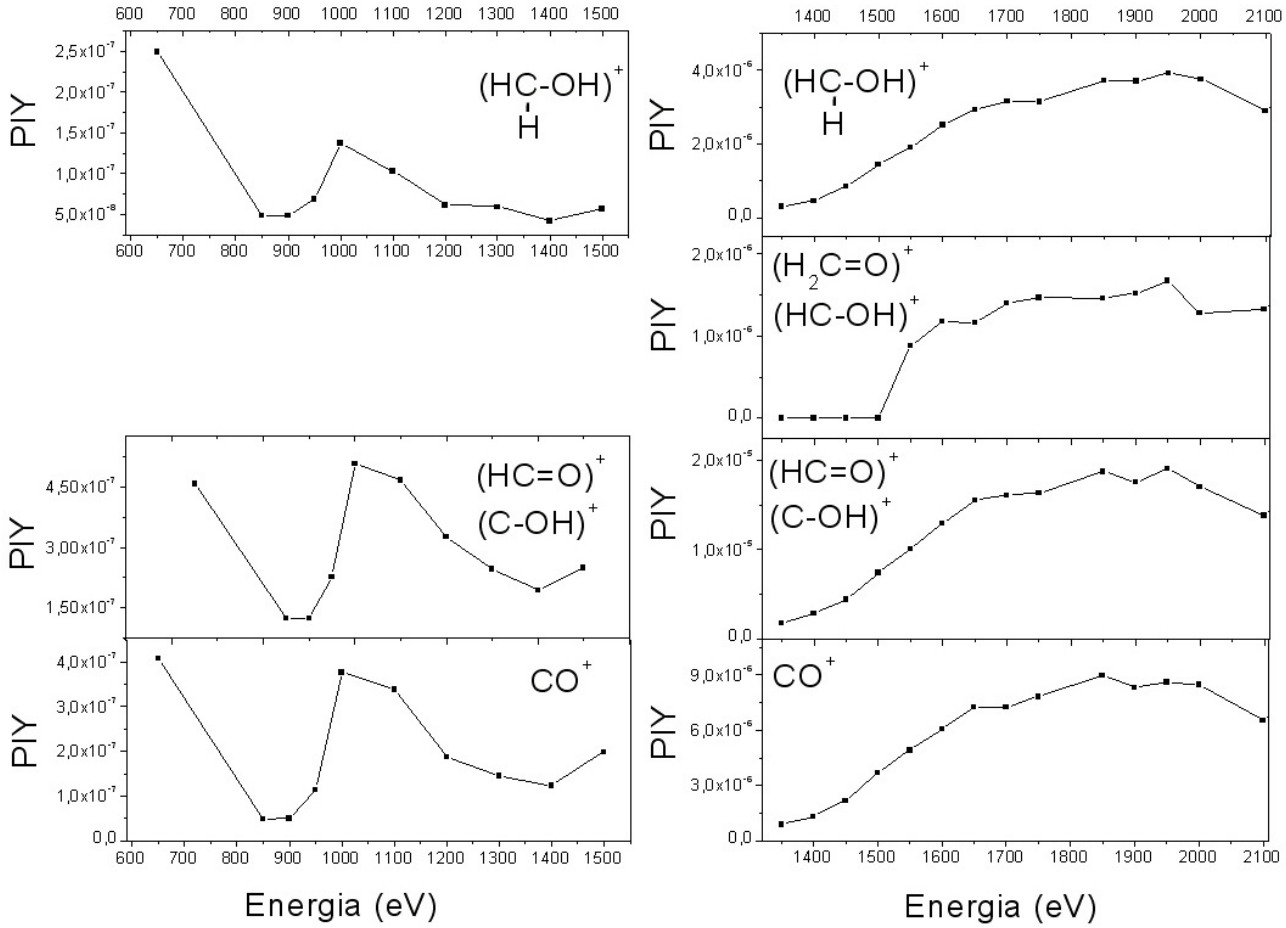

FIGURA 4.36: Curvas de rendimento dos íons da série $COH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e, à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV

Como a produção de O^+ é também pouco intensa em todas as energias, pode ser que a equação 4.11 descreva melhor o mecanismo de quebra, justificando a mais alta abundância de $C_2H_3{}^+$, H^+ e H^-.

$$CH_3CH_2OH^{2+} \rightarrow C_2H_3^+ + 2H^+ + O + H^- \tag{4.11}$$

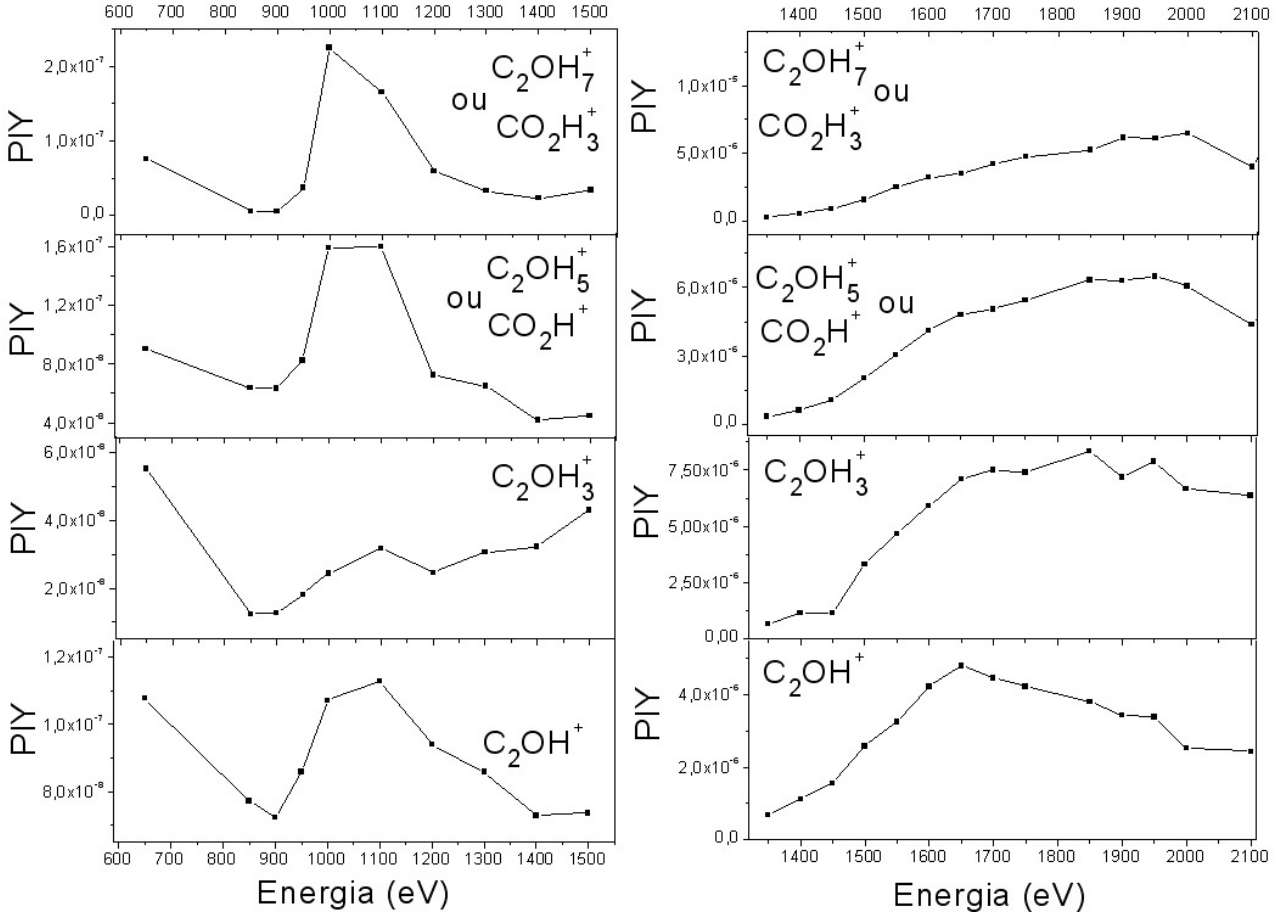

FIGURA 4.37: Curvas de rendimento dos íons da série $C_2OH_n{}^+$ dessorvidos da superfície de etanol a 142 K. À esquerda, $650 \leq E_i \leq 1500$ eV e, à direita, $1350 \leq E_i \leq 2100$ eV

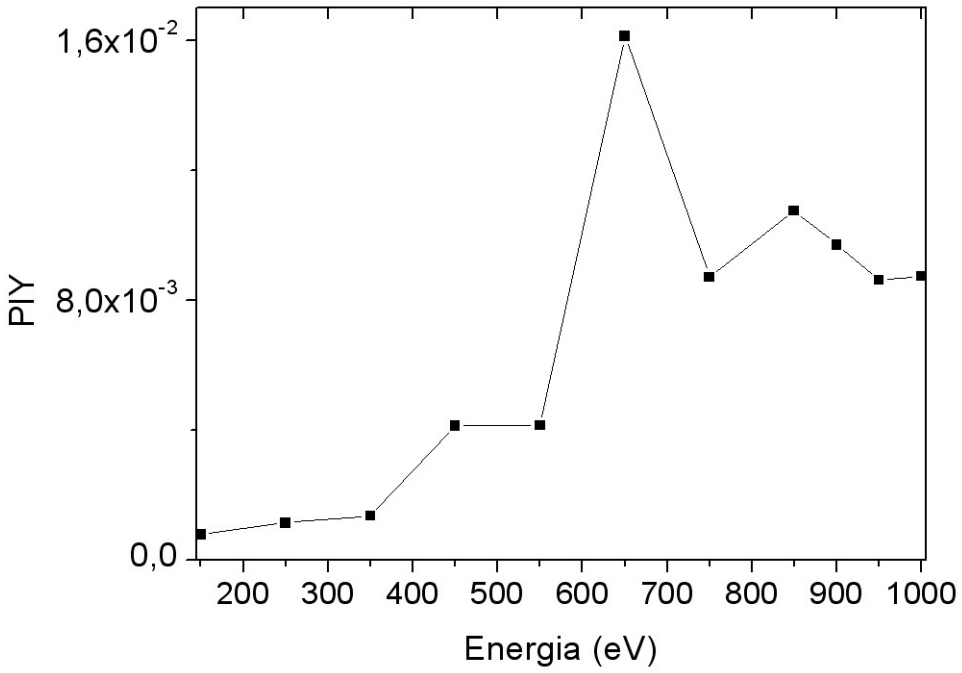

FIGURA 4.38: Curva de rendimento do íon H^- dessorvido da superfície do etanol a 142 K. $150 \leq E_i \leq 1000$ eV.

Capítulo 5

Conclusões, Implicações Astrofísicas e Perspectivas Futuras

"O pensamento lógico puro não nos pode proporcionar nenhum conhecimento do mundo empírico; todo o conhecimento da realidade parte da experiência e termina nela."

(Albert Einstein)

5.1 Conclusões e Implicações Astrofísicas

Nesta tese, simulamos em laboratório os processos de ionização e fragmentação em gelos de algumas moléculas orgânicas (ácido fórmico, metanol e etanol) expostas a radiações ionizantes (íons, fótons de raios-X e elétrons energéticos) presentes em ambientes astrofísicos. Vários estudos de dissociação na fase gasosa, para diferentes moléculas orgânicas, já foram apresentados na literatura. Entretanto, estudos direcionados à superfície congelada são poucos, visto que esta é uma área de pesquisa nova, principalmente no Brasil. Alguns estudos de dessorção de íons, devido à incidência de fragmentos de fissão do ^{252}Cf, simulando raios cósmicos, já foram apresentados pelo grupo da PUC-Rio para moléculas menores, como CO, NH_3 e H_2O. Entretanto, acreditamos que esta seja a primeira tese de doutorado no país mostrando os efeitos de fótons, elétrons e raios cósmicos na superfície de gelos moleculares astrofísicos simulados.

Dependendo da energia e da partícula incidente, as moléculas serão excitadas/ionizadas de diferentes formas. No caso de fótons UV, por exemplo, a principal contribuição será a ionização ou excitação de valência, na qual elétrons da valência são ejetados do átomo. Já no caso de energia na faixa dos raios-X moles, as camadas internas de alguns átomos (como C e O) podem ser alcançadas. Dependendo do sítio atômico de camada interna e da configuração eletrônica do estado excitado, o decaimento dos diferentes estados finais

criados pela excitação por elétrons ou fótons pode resultar em diferentes reações químicas. Estes estados incluem configurações com elétrons de caroço excitado para um orbital de valência antiligante, um orbital de Rydberg, uma ressonância de forma ou uma ionização para o contínuo. Assim, os resultados mostrados aqui podem ajudar a traçar rotas de fragmentação e caminhos de reação que poderão ser usados nos modelos de evolução química dos ambientes astrofísicos.

Os íons H^+, $H_2{}^+$ e o reativo H_3^+ foram encontrados em todos os espectros de gelo de ácido fórmico, metanol e etanol usando as técnicas de PDMS e ESD. $H_3{}^+$ tem um papel significativo em diversos campos desde a química até a astronomia, já que ele leva à produção de muitas espécies moleculares complexas observadas no meio interestelar (Herbst & Klemperer 1973). Recentemente, Pilling e colaboradores (2007) propuseram uma fonte nova e alternativa de formação de H_3^+ via fotodissociação de gases abundantes contendo moléculas orgânicas metiladas (como por exemplo, CH_3OH, CH_3NH_2, CH_3CN) dentro de densas nuvens moleculares, onde partículas energéticas e fótons de raios-X são as principais fontes de energia.

A comparação entre os resultados obtidos através das técnicas de PDMS e PSD para os íons positivos dessorvidos a partir da superfície de ácido fórmico e de metanol a 56 K, indica que o impacto de íons altamente energéticos (PDMS) produziu significativamente uma maior variedade iônica. Esse comportamento também foi observado em relação aos íons negativos do ácido fórmico.

Os resultados apresentados aqui, mostraram que a dissociação pelos raios cósmicos nos gelos de ácido fórmico é altamente eficiente para formar íons negativos. São formados íons que participam das reações de formação de aminoácidos e que estão presentes em muitos ambientes astrofísicos, tais como o íon formiato ($HCOO^-$). Observações do objeto estelar jovem W 33A obtidas a partir do ISO-SWS (*Short– Wavelength Spectrometers on board of Infrared Space Observatory*) revelaram dois traços de absorção centrados em 7,24 e 7,41 μm, os quais correspondem ao ácido fórmico (HCOOH) e ao íon formiato ($HCOO^-$), respectivamente (Schutte et al. 1999). Gibb e colaboradores (2004) também confirmaram a detecção desta espécie em W 33A e em várias outras fontes. O íon formiato pode ser capturado na superfície por um clusters de ácido fórmico e dessorver como uma molécula grande e negativamente carregada ($(HCOOH)_mCOOH^-$), facilitando as reações na fase gasosa. Além disso, outros íons negativos são também formados eficientemente no espectro de PDMS, tais como C^-, O^-, OH^-, $C_2{}^-$, dentre outros, muitos dos quais não foram observados nos espectros de íons negativos usando fótons e elétrons.

Séries de clusters positivos também são abundantes nos espectros de PDMS de ácido fórmico e metanol. Novamente aqui, estes grandes íons dessorvidos, carregados positi-

vamente, podem participar de várias reações na fase gasosa. Comparando os resultados aqui apresentados, para gelos astrofísicos, com a fase gasosa apresentada por Boechat-Roberty et al. (2005), nota-se que a fase condensada forma clusters protonados para todos as moléculas estudadas. Tais clusters permitem a dessorção da molécula "intacta". A dessorção destes clusters positivos e negativos tem se mostrado significativa e deveria ser considerada nos modelos de caminhos de reação e evolução química dos ambientes astrofísicos.

A espécie HCO^+ é bastante intensa nos espectros de PDMS do metanol e do ácido fórmico, sendo mais abundantes do que o íon H^+. Entretanto, seus rendimentos são relativamente baixos nos espectros de PSD. Este íon também é observado nos espectros de ESD tanto do metanol, quanto do etanol, mas não é muito intenso. Diferentemente do caso de PDMS, seus rendimentos em relação ao H^+ são pequenos. Desta forma, sugere-se que os FF, os quais simulam raios cósmicos são eficientes também para a produção desta espécie. Miller (1957) mostrou que os aminoácidos não foram formados diretamente a partir de descarga elétrica na mistura CH_4, NH_3 e H_2O, mas foram o resultado de reações de moléculas menores em solução produzidas durante a descarga, em particular, reações de HCN e aldeídos. Purcell e colaboradores (2006) estudaram 83 fontes associadas com a formação estelar e encontraram HCO^+ em 82 delas, ou seja, em 99 %.

Toda essa variedade de íons pode sugerir que os raios cósmicos e partículas do vento solar com altas energias, apesar de terem um fluxo bastante baixo em comparação com outras partículas de menores energias, tiveram um papel significativo na síntese de moléculas pré-bióticas.

A Figura 5.1 mostra uma comparação entre os fragmentos positivos formados a partir da incidência de fótons de 290 eV (Boechat-Roberty et al. 2005), prótons de 2 MeV (Pilling et al. 2006) e elétrons de diferentes faixas de energia (NIST database; Pilling, 2005) em ácido fórmico na fase gasosa, com os nossos resultados, usando fótons de 535,1 eV e FF em ácido fórmico condensado. Todos os rendimentos foram normalizados a partir do rendimento do íon de massa/carga 29, referente ao HCO^+, pois este íon, apesar de não ser muito intenso em alguns espectros, é formado em todos.

A Figura 5.2 mostra uma comparação entre os rendimentos dos diferentes íons dessorvidos da superfície de metanol a partir da incidência de FF, fótons na região dos raios-X moles e elétrons. Todos os rendimentos foram normalizados pelo íon de m/q 29.

Os íons dessorvidos da superfície do gelo podem participar de novas reações íon-molécula na fase gasosa. Essas novas espécies formadas na fase gasosa podem adsorver na superfície novamente, enriquecendo a composição dos mantos de gelo e permitindo a formação de moléculas maiores. Os ciclos sucessivos de dessorção e adsorção podem levar

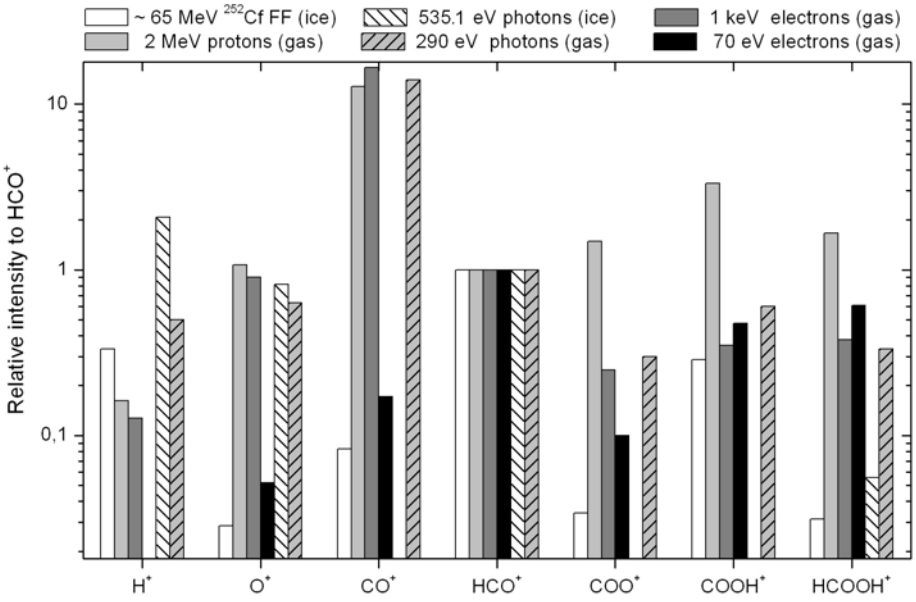

FIGURA 5.1: Comparação entre os rendimentos de íons positivos resultantes da excitação/ionização da molécula de ácido fórmico usando FF no gelo, prótons de 2 MeV no gás, fótons de raios-X (535,1 eV no gelo e 290 eV no gás), e impacto de elétrons (70 eV e 1000 eV no gás). Em todos os casos, os rendimentos são relativos ao HCO^+ (m/q = 29).

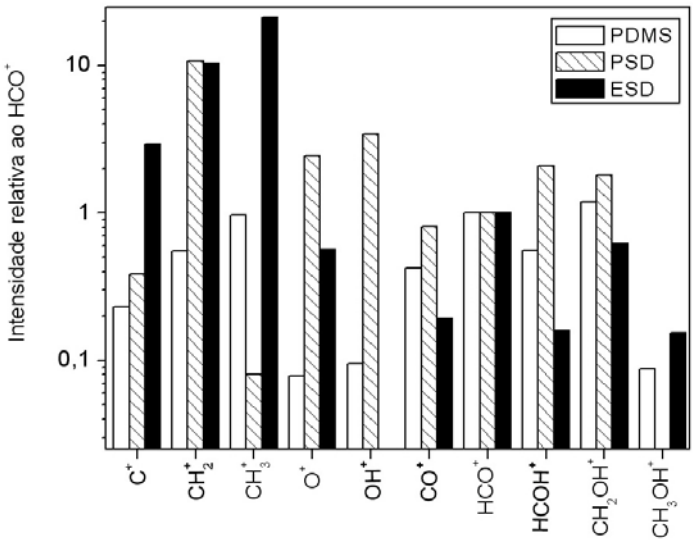

FIGURA 5.2: Comparação entre os rendimentos de íons positivos resultantes da excitação/ionização da molécula de metanol condensada usando FF do ^{252}Cf, fótons de raios-X (535,1 eV) e impacto de elétrons (1500 eV). Em todos os casos, os rendimentos são relativos ao HCO^+ (m/q = 29).

à formação de moléculas cada vez mais complexas.

Estudos de PSD e ESD do metanol e etanol também mostraram seletividade nas quebras de ligações e algumas reações de dissociação foram sugeridas. As curvas de rendimento

iônico sugerem contribuição do processo Auger. Entretanto, a participação de elétrons secundários provenientes do substrato também deve ocorrer, devido a se ter usado filmes muito finos.

5.2 Perspectivas Futuras

O primeiro trabalho futuro será a obtenção de espectros de ESD para o metanol e para o etanol, no intervalo de energia de 650-2200 eV. Neste caso, serão tomados cuidados especiais em relação a espessura do filme, o qual não deverá ser muito fino, haja visto que o substrato parece estar contribuindo para a dessorção de íons. Além disso, os espectros serão obtidos com passos menores de energia, de forma que um número maior de pontos possam ser obtidos nas curvas de rendimento. Acredita-se que, com isso, algumas dúvidas em relação aos resultados obtidos com a técnica de ESD possam ser esclarecidas.

O segundo passo será ingressar no projeto de pós-doutorado, o qual já foi confirmado no Departamento de Física da PUC-Rio e que terá início em 1 de setembro. Nesta parte, estaremos estudando a interação do vento solar/estelar com gelos orgânicos astrofísicos, utilizando diversas temperaturas e diversos agentes ionizantes, como prótons, e outros íons multicarregados positiva e negativamente (He, C, N, CO_2). Nessa fase, usaremos o acelerador de partículas van de Graaff. Posteriormente, passaremos ao estudo da dessorção estimulada por elétrons nestes gelos, o qual será realizado em colaboração com o LaQuiS-UFRJ.

Numa primeira fase, as superfícies congeladas a serem estudadas serão constituídas de moléculas orgânicas e pré-bióticas puras, como ácidos carboxílicos, aldeídos, aminoácidos e bases nitrogenadas. Posteriormente, analisaremos misturas compostas principalmente por moléculas de ácidos carboxílicos ou aldeídos com compostos simples nitrogenados, como N_2 e NH_3.

Bibliografia

[1] Alfred E. Barrington. (1963) High Vacuum Engineering. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 212 p;

[2] Allamandola, L. J., Sandford, S. A., & Valero, G. J. (1988) Icarus, 76, 225

[3] Allamandola, L., Bernstein, M.P., Sandford, S. A., et al. (1999) Evolution of interstellar ices. Space Sci. Rev. 90, 219.

[4] Allamandola, L. J. & Sandford, S. A. (1990) NASA Conf. Pub., 3061, 113.

[5] Andrade, D.P.P., Rocco, M.L.M., Boechat-Roberty, H.M., Iza, P., Martinez, R., Homem, M.G.P. & E.F. da Silveira (2007) Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 155, Issues 1-3, 124.

[6] Andrade, D.P.P., Boechat-Roberty, H.M., Iza, P., Martinez, R., Homem, M.G.P., da Silveira, E. F. & Rocco, M.L.M. (2008) Journal. of Physical Chemistry C, 112, 31, 11955.

[7] Azuma, Y., Mishima, Y., Senba, Y., Yoshida, H., & Hiraya, A. (2005) J. Elect. Spectr. Relat. Phenom., 144, 183.

[8] Bains, W. (2004), Astrobiology, 4, 2, 137.

[9] Baba, Y., Yoshii, K. & Sasaki, T. A. (1997) Surf. Sci. 376, 330.

[10] Ball, A. J., Gadomski, S., Banaszkiewicz, M., Spohn, T., Ahrens, T. J., Whyndham,M. & Zarnecki, J. C. (2001) Planetary and Space Science, 49, 961.

[11] Baragiola R.A. (2005) Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 232, 98, 105.

[12] Baratta, G. A., Castorina, A. C., Leto, G., Palumbo, M. E., Spinella, F. & Strazzulla, G. (1994) Planet. Space Sci., 42, 759.

[13] Baratta, G. A., Leto, G., & Palumbo, M. E. (2002) A&A, 384, 343.

[14] Bennett, C. J., Chen, S. H., Sun, B. J., Chang,A. H. H. & Kaiser, R. I. (2007) The Astrophysical Journal, 660:1588.

[15] Bergin, E.A., Langer, W.D. & Goldsmith, P.F. (1995) ApJ 441, 222.

[16] Betts, R. L., Park, M. A., Shirey, E. L. & Schweikert, E. A. (1994), Org. Mass Spectrom., 29, 679.

[17] Betts, R. L., da Silveira, E. F. & Schweikert, E. A. (1995) Intern. Journal of Mass Spectrom. And Ion Processes, 145, 9.

[18] Bockelée-Morvan D., Lis D. C., Wink J. E., Despois D. & Crovisier J. A&A (2000) 353, 1101.

[19] Boechat Roberty, H.M., Pilling, S. & Santos, A. C. (2005) A&A, 438, 915.

[20] Boudaiffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M.A. & Sanche, L. (2000) Science 287, 1658.

[21] Briggs, D. & Seah, P., Practical Surface Analysis, John Willey & sons (1983).

[22] Briscoe, J. F. & Moore, C. B. *Metic.* (1993), 28..330B.

[23] Brucato J., Palumbo M. E., & Strazzulla G. (1997) Carbonic acid by ion implantation in water/carbon dioxide ice mixtures. Icarus, 125, 135.

[24] Burrows, M. D., Ryan, S. R., Lamb Jr. W. E. & Mc Intyre Jr., L. C. (1979) J. Chem. Phys. 71, 4931.

[25] Burton, G. R., Chan, W. F., Cooper, G., & Brion, C. E. (1992), Chem. Phys., 167, 349.

[26] Calvin,W.M., Clark, R.N., Brown, R.H. & Spencer, J.R. (1995) J. Geophys. Res. 100, 19041.

[27] Carlson, Thomas A. (1975) Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, New York.

[28] Charnley, S.B., Rodgers, S.D. & Ehrenfreund, P. (2001) A&A 378, 1024.

[29] Chyba, C. & Sagan, C. (1997) Comets as a Source of Prebiotic Organic Molecules for the Early Earth, in Comets and the Origin and Evolution of Life, eds P.J. Thomas, C.F. Chyba, C.P. McKay, Springer.

[30] Carlson, R.W., Anderson, M.S., Johnson, R.E., Smythe, W.D., Hendrix, A.R., Barth, C.A., Soderblom, L.A., Hansen, G.B., McCord, T.B., Dalton, J.B., Clark, R.N., Shirley, J.H., Ocampo, A.C. & Matson, D.L. (1999) Science 283, 2062.

[31] Calvin, W. M., Clark, R. N., Brown, R. H. & Spencer, J. R. (1995) J. Geophys. Res., 100, 19041.

[32] Carvalho, S. M. (2008) Livro de jornada de iniciação científica do Observatório Nacional, pag. 10. http://staff.on.br/pibic/Resumos-JIC-2008.pdf

[33] Collado V. M., Farenzena L. S., Ponciano C. R., da Silveira E. F. & Wien K. (2004) Surf. Science, 569, 149.

[34] Caselli P., Hasegawa T. I. & Herbst E. (1993) ApJ, 408, 548.

[35] Charnley S. B., Tielens A. G. G. M. & Millar T. J. (1992) ApJ, 399L, 71.

[36] Crovisier, J. (1998) Faraday Discuss. 109, 437.

[37] Crovisier J. & Bockelée-Morvan D. *Space Scien. Rev.* (1999) 90, 19.

[38] Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Biver N., Despois D. & Lis D. C. *Astronomy & Astrophysics* (2004), 418, 1141.

[39] Crovisier, J. (1998) Physics and chemistry of comets: Results from Comets Hyakutake and Hale-Bopp. Faraday Discuss. 109, 437.

[40] Cruikshank, D. P., Roush, T. L., Bartholomew, M. J., et al. (1998) Icarus, 135, 389.

[41] Cyriac, J. & Pradeep, T. (2005) Chem. Phys. Lett. 402 (1-3), 116.

[42] da Silveira, E. F. & Schweikert, E. A., (1988) J. Chem. Phys. 89 (11).

[43] Dekeiser, W., et al. Electron Emission Spectroscopy, D.Reidel Publishig Co., (1973).

[44] D'Hendecourt, L. & Dartois, E. (2001) Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 57, 669.

[45] Delitsky, M. L. & A. L. Lane (1998). J. Geophys. Res. Planets 103, 31391.

[46] Delsemme, A. H. (2000) Icarus, 146, 313.

[47] Despois, D. & Cottin, H. (2005) em: Comets: Potential Sources of Prebiotic Molecules for the Early Earth.

[48] Duley, W.W. & Williams, D.A. (1993) MNRAS 260, 37.

[49] D'Uston C. et al. (1989) Ann. Geophys., 7, 91.

[50] Ehrenfreund, P.E. & Charnley, S. *Annu. Rev. Astronomy Astrophys.* **2000**, 38, 427.

[51] Ehrenfreund P. & Schutte W. A. (2000) *Ad. Space Res.*, 25, 2177.

[52] Ehrenfreund, P.E., d'Hendecourt, L. & Charnley, S., et al. (2001) J. Geophys. Res. 106, 33291.

[53] Feibelman, P. J. & Knotek, M. L. (1978) Phys. Rev V, l8, 6531.

[54] Feng R. & Brion C. E., (2002) Chem. Phys., 282, 2002.

[55] Fraser, H.J. & van Dishoeck, E.F. (2004) Advances in Space Research 33, 14.

[56] Fraser, H.J., McCoustra, M.R.S. & Williams, D.A. (2002) Astronomy & Astrophys., 43, 2.

[57] Friend, C. M. (1993) Scientific American, April, 42.

[58] Gerakines, P. A., W. A. Schutte, & Ehrenfreund P. (1996) Astron. Astrophys. 312, 289.

[59] Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A. & Tielens, A. G. G. M. (2004) ApJSS., 151, 35.

[60] Gomes, J. R. B., Universidade do Porto/Portugal: www.fc.up.pt/pessoas/jrgomes/pdf/jrbgc1.pdf

[61] Goicoechea, J. R., Rodriguez-Fernandez, N. J., & Cernicharo, J. (2004) ApJ, 600, 214.

[62] Greenberg, J.M. (1982) What are comets made of ? A model based on interstellar dust. In Comets (ed. L. L. Wilkening), 131. University of Arizona Press.

[63] Greenberg, J.M. (1993). Physical and Chemical composition of Comets − From interstellar space to the Earth, in The Chemistry of Life's Origin, eds. J.M. Greenberg, C.X. Mendoza-Gomez, V. Pirronello, NATO ASI Series C, Kluwer, 416, 195.

[64] Greenberg, J.M. & Li, A. (1998) A&A, 332, 374.

[65] Grevesse N. & Sauval A. J. (1998) Space Sci. Rev., 85, 161.

[66] Gringauz K. I. et al. (1986) Nat, 321, 282.

[67] Gueymard, C.A. (2004) Solar Energy, 76, 423.

[68] Hall, D.T., Strobel, D.F., Feldman, P.D., McGrath, M.A. & Weaver, H.A. (1995) Nature 373, 677.

[69] Hall, D. T., Feldman, P. D., McGrath, M. A. & Strobel, D. F. (1998) ApJ., 499, 475.

[70] Hasegawa, T. I. & Herbst, E. (2006) MNRAS, 261, 83.

[71] Hempelmann, A., M N Piancastelli, F Heiser, Gessner, O., Rüdel, A. & Becker, U. (1999) J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 2677.

[72] Herbst E. & Klemperer W. (1973) Astrophys. Journal, 185, 505.

[73] Herbst E. & Leung C. M., (1986) MNRAS, 222, 689.

[74] Hergenhahna, U., Rüdel, A., Maiera, K., Bradshawb, A. M., Finkc, R. F. & Wend, A. T. (2003) Chem. Phys., 289, 57.

[75] Hollas J. M. (1986), "Modern Spectroscopy", John Wiley & Sons.

[76] Howe, D. A. & Williams, D. A., in The Molecular Astrophysics of Stars and Galaxies, Oxford Science Publications, Oxford, p.347.

[77] Hudson R. L. & Moore M. H. (2000) Icarus 145, 661.

[78] Huels, M. A., Bass, A.D., Ayotte, P. & Sanche, L. (1995) Chem. Phys. Lett. 245, 387.

[79] Irvine W. M., Goldsmith P. F. & Hjalmarson A. (1987) in Interestelar Processes, Ed. Hollenbach D. J & Thronson H. A. Jr., Reidel, Dordrech.

[80] Irvine, W. M., Friberg, P., Kaifu, N., Matthews, H. E., Minh, Y. C., Ohishi, M., & Ishikawa, S. (1990) A&A, 229, L9.

[81] Ishii & Hitchcook (1988) JESRP, vol. 46, 1, 55.

[82] Itakura R., Yamanouchi K., Tanabe T., Okamoto T. & Kannaro F. (2003) J. Chem. Phys., 119, 4179.

[83] Iza, P., Farenzena, L. S. & da Silveira, E. F. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. Atoms (2007) 256 (1), 483.

[84] Iza, P., Farenzena, L. S., Jalowy, T., Groeneveld, K. O. & da Silveira, E. F. (2006) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. Atoms, 245 (1), 61-66.

[85] Jatenco-Pereira, V. (2001) Notas de aula do curso de fundamentos de astronmia, oferecido pelo IAG/USP em www.astro.iag.usp.br/∼jatenco/aga215/cap14/cap14.htm.

[86] Jenkins R. (1999) "X-Ray Flourescence Spectrometry", John Wiley & Sons, Inc., New York.

[87] Johnson, R. L. (1989) Geophysics Res. Letters 16, 1233.

[88] Justtanont, K., Barlow, M. J., Skinner, C. J., Roche, P. F., Aitken, D. K. & Smith, C. H. (1996), A&A, 309, 612.

[89] Kawanowa, H., Hanatani, K., Gotoh, y. & Souda, R. (2003) Surface Review and Letters, Vol. 10, n. 2 & 3, 271.

[90] Kepler de Souza Oliveira Filho & Maria de Fátima .Oliveira Saraiva (2004), In: Astronomia e Astrofísica, Editora Livraria da USP, pag. 205.

[91] Kim, S. J., et al. (2005) Icarus, 173, 522.

[92] Knotek. M.L. (1984) Rep. Prog. Phys., 47, 1499.

[93] Kobayashi, K. et al. (2006) 36th COSPAR Scientific Assembly, July 16−23 (2006) Beijing, China, Abstract COSPAR 2006−A−02927.

[94] Krasnopolsky V. A., Greenwood J. B. & Stancil P. C. (2004) Space Sci. Rev., 113, 271.

[95] Kuan, Y.-J., & Snyder, L. E. (1996) ApJ, 470, 981.

[96] Kühn, A., Fenzlaff, H. P. & Illenberg, E. (1988) J. Chem. Phys., 88 (12), 7453.

[97] Lane, A.L., Nelson, R.M. & Matson, D.L. (1981) Nature 292, 38.

[98] Leach, S., Schwell, M., Dulieu, F., Chotin, J. L., Jochims, H. W. & Baumgärtel, H. (2002) Phys. Chem. Chem. Phys. (2002) 4, 5025.

[99] Léger, A., Jura, M. & Omont, A. (1985) A&A 144, 147.

[100] Leite, D: www.rio.rj.gov.br/planetario/destaque

[101] Le Teuff, Y. H., Millar, T. J. & Markwick, A. J. (2000) A&A Suppl. Ser., 146, 157-168.

[102] Lin R. P., McGuire R. E. & Anderson K. A. (1974) in Newkirk G, Jr, ed., IAU Symp. 57, Coronal Disturbances. Reidel, Dordrecht, p. 461.

[103] Lui, W. & Dalgarno, A. (1994), ApJ. 428, 769.

[104] Lui, W. & Dalgarno, A. (1995), ApJ. 454, 472.

[105] Liu S. Y., Mehringer D. M. & Snyder L. E., (2001) ApJ, 552, 654.

[106] Liu S. Y., Girard J. M., Remijan A. & Snyder L. E. (2002) Astrophys. Journal, 576, 255.

[107] MacDonald G. H., Gibb A. G., Habing R. J. & Millar T. J. (1996) A&AS, 119, 333.

[108] Maciel, W. J. (1999) Introdução à estrutura e Evolução Estelar. EdUSP.

[109] Maciel, W. (2002) Astrofísica do meio interestelar, EdUSP, pag 341.

[110] Marten, A., et al. (1988) Icarus, 76, 558.

[111] Martin, I., Skalicky, T., Langer, J., Abdoul-Carime, H., Karwasz, G., Illenberger, E., Stanob, M. & Matejcikb, S. (2005) Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2212.

[112] Martinez, R. (2003) Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis $(LiF)_nLi^+$ Induzida por Fragmentos de Fissão do ^{252}Cf, Dissertação de mestrado. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[113] Martinez, R., Ponciano, C. R., Farenzena, L. S., Iza, P., Homem, M. G. P., Naves de Brito, A., Wien, K. & da Silveira, E. F. (2006) International Journal of Mass Spectrometry, 253, 112.

[114] Meikle, W. P. S., Spyromilio, J., Allen, D. A., Varani, G. F. & Cumming, R. J. (1993), MNRAS, 261, 535.

[115] Menzel D. & Gomer, R. (1964) J. Chem. Phys., 41, 3311.

[116] Menzel D. (1986) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.: Sect. B 13, 507.

[117] Mendes, L. A. V., (2006) Dissertação de mestrado, Dessorção Estimulada por Elétrons Mediante a Utilização da Técnica de Tempo-de-Vôo de Polímeros, IQ/UFRJ.

[118] Menzel, D. (1982) J. Vat. Sci. Technol., 20, 538.

[119] Miao, Y., Mehringer, D. M., Kuan, Y.-J., & Snyder, L. E. (1995) ApJ, 445, L59.

[120] Millar T. J., MacDonald G. H. & Habing R. J. (1995) MNRAS, 273,25.

[121] Millar T. J., Herbst, E. & Charnley S. B., (1991) ApJ, 369, 147.

[122] Millar, T. J. (1998) in Molecular Astrophysics of Stars and Galaxies, Oxford Science Publications, Oxford, p.331.

[123] Miller, S. L. (1957) Ann. N. Y. Sci., 69, 260.

[124] Minh Y. C., Irvine W. M. & Friberg P. (1992) A&A, 258, 489.

[125] Moore, M. H., R. F. Ferrante & J. A. Nuth III (1996) Planet. Space. Sci. 44, 927.

[126] Moore, M.H., Hudson, R.L. & Gerakines, P.A. (2001) Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 57, 843.

[127] Moore, M.H., Hudson, R.L. & Carlson, R.W. doi:10.1016/j.icarus.2007.01.018

[128] Moore, M.H., Hudson, R.L. & Ferrante, R. F. (2003) Earth, Moon and Planets 92, 291.

[129] Muhlehman, D. O., Berge, G. L., & Claney, R. T. (1984) Science, 223, 393.

[130] Mumma M. J., Weissman P. R. & Stern S. A. (1993) in Levy E. H., Lunine J. I., eds, Protostars and Planets III. Univ. Arizona Press, Tucson, p. 1172.

[131] NASA, NOAO, ESA, the Hubble Helix Nebula Team, M. Meixner (STScI) & T.A. Rector (NRAO).

[132] NASA, Hale-Bopp: www2.jpl.nasa.gov/comet/images97041.html.

[133] Netzer, F. P., Matthew, J. A. D. & Bertel, E. (1988) Spectroscopy of Surfaces: Advances in Spectroscopy, v. 16, chapter 6, John Wiley & Sons Ltd, New York.

[134] Niemann, H. B., et al. (2005) Nature, 438, 779

[135] Noll, K.S., Weaver, H.A. & Gonnella, A.M. (1995) J. Geophys. Res. 100, 19057.

[136] Noll, K.S., Johnson, R.E., Lane, A.L., Domingue, D.L. & Weaver, H.A. (1996) Science 273, 341.

[137] Nummelin, A., Bergman, P., Hjalmarson, A., et al. (2000) ApJS, 128, 213

[138] Ohishi M., Ishikawa S., Yamamoto S., Saito S. & Amano T. (1995) ApJ, 446L, 43.

[139] Oliveira Filho, K. S. & Oliveira Saraiva, M. F. (2004) em: Astronomia e Astrofísica, Ed. Livraria da Física. Oró, J. (1961) Nature, 190, 389.

[140] Orzol, M., Martin, Isabel, Kocisek,J, Dabkowska, I., Langer J. & Illenberger, E. (2007) Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 3424.

[141] Palumbo, M. E., A. C. Castorina, & G. A. Strazzulla (1999) A&A 342, 551.

[142] Pelc, A., Sailer, W., Scheier, P., Probst, M., Mason, N. J., Illenberger, E. & Märk, T. D. (2002) Chemical Physics Letters, 361, 277.

[143] Pereira, M. A. (2000) Medidas para Caracterização e Análise de Materiais, UNICAMP, http://www.dsif.fee.unicamp.br/ furio/IE607A/Auger.pdf

[144] Pilling, S. (2005) Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 38.

[145] Pilling, S., Santos, A. C. F., Wolff, W., Sant'Anna, M. M., Barros, A. L. F., de Souza, G. G. B., de Castro Faria, N. V. & Boechat-Roberty, H. M. (2006) Mon. Not. R. Astron. Soc. 372, 1379.

[146] Pilling S., Andrade D. P. P., Neves R., Ferreira-Rodrigues A. M., Santos A. C. F. & Boechat-Roberty H. M. (2007) Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 375, 1488P.

[147] Pirronello V., Liu, C., Roser, J. E. & Vidati, G. (1999), A&A, 344,681.

[148] Ponciano, C. R., (1996) Tese de doutorado, PUC-Rio.

[149] C. R. Ponciano, R. Martinez, L. S. Farenzena, P. Iza, M. G. P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien & E. F. da Silveira (2008), J. Mass Spectrom., DOI: 10.1002/jms.1429.

[150] Porto de Mello, G. F. (1995) Notas de aula, Fundamentos de Transporte Radiativo.

[151] Prasad, S. S. & Tarafdar, S.P. (1983) ApJ 267, 603.

[152] Prince, K.C., Richter, R., de Simone, M. & Coreno, M. (2002) Surf. Rev. Lett. 9, 159.

[153] Purcell, C. R., Balasubramanyam, R. & Burton, M. G., et al. (2006) MNRAS. 367, 553.

[154] Purdie, D., Muryn, C.A., Prakash, N.S., Wincott, P.L., Thornton, G. & Law, D.S.L. (1991) Surf. Sci. 251 546.

[155] Ramaker, D.E., Madey, T.E., Kurtz, R.L. & Sambe, H. (1988) Phys. Rev. B 38 2099.

[156] Rawlings, J. M. C. & Williams, D. A. (1989), MNRAS, 240, 729.

[157] Redhead, P. A. (1964) Can. J. Phys., 42, 886.

[158] Rescigno, T. N.; Trevisan, C. S. & Orel A. E. (2006)Phys. ReV. Lett. 96, 213201.

[159] Rocco M.L.M., Weibel D.E., Roman L.S. & Micaroni L. (2004) Surface Science, 560, 45.

[160] Roser, J. E., Vidali, G., Manicò, G. & Pirronello, V. (2001), ApJ, 555, L61.

[161] Rowentree, P., Parenteau, L. & Sanche, L. (1991) J. Chem. Phys. 94, 8570.

[162] Safronov V. S., (1969) Evolution of the Protoplanetary Cloud and Formation of Earth and Planets. Nauka Press, Moscow (NASA TT-F-677).

[163] Sagan, C., Thompson, W.R., (1984) Icarus 59, 133.

[164] Sagan, C., Khare, B.N. & Lewis, J.S. (1984) In: Matthews, M.S., Gehrels, T. (Eds.), Saturn. Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 788.

[165] Sagan, C., Thompson, W. R., & Khare, B. N. (1992) Acc. Chem. Res., 25, 286.

[166] Sanche, L. (1984) Phys. Rev. Lett. 53, 1638.

[167] Saxena, P.P., Bhatnagar, S. & Singh, M. (2003) BASI, 31, 67.

[168] Saxena P. P. (2007) Bull. Astr. Soc. India 35, 15.

[169] Schmitt, B., Grim, R., & Greenberg, J. M. (1989) Proc. 22nd Eslab Symp on IR spectroscopy in Astronomy, Salamanca, Spain, Dec 1988.

[170] Schutte, W.A., in: Greenberg J.M. (Ed.) (1996) The Cosmic Dust Connection, Vol. 1, Kluwer, Dordrecht.

[171] Schutte, W.A., Boogert, A.C.A., Tielens, A.G.G.M., Whittet, D.C.B.,Gerakines, P.A., Chiar, J.E., Ehrenfreund, P., Greenberg, J.M., van Dishoeck, E.F. & de Graauw, Th. (1999) A&A 343, 966.

[172] Schutte, W. A.; Allamandola, L. J. & Sandford, S. A. (1993) Science 259 (5098), 1143.

[173] de Segovia, J. L. (1996) Vacuum, 47, 333.

[174] Shalabiea, O. M., & Greenberg, J. M. (1994) A&A, 290, 266.

[175] Shi, Y. J., Consta, S., Das, A. K., et al. (2002) J. Chem. Phys., 116, 6990.

[176] Schilke P., Groesbeck T. D., Blake G. A. & Phillips T. G. (1997) ApJS, 108, 301.

[177] Silva, C. A. (2006) Tese de mestrado, Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores através de Técnicas Eletroquímicas, Espectroscópicas e de Espectrometria de Massa, IQ/UFRJ.

[178] Sorrell, W. H. (2001) ApJ, 555, L129.

[179] Smythe,W.D., Carlson, R.W., Ocampo, A., Matson, D., Johnson, T.V.,McCord, T.B., Hansen, G.E., Soderblom, L.A. & Clark, R.N. (1998) Lunar Planet. Sci. XXIX. Abstract 1532.

[180] Snyder L. E., Buhl D., Zuckerman B. & Palmer P. (1996) Phys. Rev. Lett, 22, 679.

[181] Snyder, L. E., Kuan, Y.-J., & Miao, Y. (1994) Lecture Notes in Physics 439: The Structure and Content of Molecular Clouds, Eds. T. L. Wilson and K. J. Johnston, Springer-Verlag, 439, 187.

[182] Stempniak, Roberto A. (2002) A Ciência e a Tecnologia do Vácuo - Resumo histórico e algumas aplicações. website: http://www.sbvacuo.org.br/artigoRobertoStempniak.pdf

[183] Sternberg, A., Dalgarno, A. & Lepp, S., (1987) ApJ 320 676S.

[184] Stolte, W. C.,Öhrwall G., Sant'Anna, M. M., Dominguez Lopez, I., Dang,L. T. N., Piancastelli, M. N., & Lindle, D. W. (2002) J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35, 12, L253.

[185] Strazzulla, G., M. Arena, G. A. Baratta, C. A. Castorina, G. Celi, G. Leto, M. E. Palumbo, & F. Spinella (1995) Adv. Space Res. 16.

[186] Sutton, E. C., Blake, G. A., Masson, C. R. & Phillips, T. G. (1985) ApJS, 58, 341.

[187] Tanaka, K. K., Tanaka, H., Nakazawa, K. (1999), Phys. Chem. Earth (C), Vol. 24, No. 5, pp. 579.

[188] Tang, X. P., Gao, L. R., Wang, Y. L., et al. (2002) Chinese Science Bulletin, 47, 1973.

[189] Thomas, J. M. & Thomas, W. J. (1997) Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

[190] Tielens, A. G. G., & Hagen, W. (1982) A&A, 114, 245.

[191] Turner B. E., (1991) ApJS, 76, 617.

[192] UFC, web, http://www.seara.ufc.br/donafifi/elementos/elementos4.htm.

[193] USP, Web 1:
http://cdcc.sc.usp.br/cda/aprendendo−superior/evolucao−estelar/estrela03.html.

[194] USP, Web 2:
http://cdcc.sc.usp.br/cda/aprendendo−superior/evolucao−estelar/estrela03.html.

[195] Wagner, K. Wien, B. Curdes & E. R. Hilf, (1993) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 82, Issue 2, 362.

[196] Waite, J. H., et al. (2005) Science, 308, 982.

[197] Watson, W.D. & Salpeter, E.E. (1972) ApJ 174, 321.

[198] Weissman P. R., (1991) in Newburn R. L., Neugebauer M., Rahe J., eds, Dynamic History of the Oort Cloud, Comets in the Post-Halley Era. Kluwer, Dordrecht, p. 463.

[199] Westley, M.S., Baragiola, R.A., Johnson, R.E. & Baratta, G. (1995) Nature 373, 405.

[200] Willacy, K. & Millar, T.J. (1998) Mon. Not. R. Astron. Soc. 298 562.

[201] Whittet, D. C. B. (1990), in Dust in the Galactic Environment, IoP Publishing, Bristol.

[202] Whittet, D. C. B. et al. (1998), ApJ, 498, L159.

[203] Williams, D. A. (2000), The interstellar medium: an overview, capítulo 1 do livro Solid State Astrochemistry.

[204] Winnewisser G. & Churchwell E. (1975) Sterne und Weltraum, 14, 288.

[205] Wiza, J. L. (1979) Nuclear Instruments and Methods, Vol. 162, page 587.

[206] Wooden, D. H. (1997) In: Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials, (Bernatowicz, T. J., Walker, R. M. & Zinner, E. K., Eds.), The American Institute of Physics, New York, 317.

[207] Wu C. Y. R., Judge D. L., Cheng B.-M., Yih T.-S., Lee C. S. & Ip W. H. (2003) J. Geophys. Res., 108(E4), 13.

[208] Xu K., Amaral G. & Zhang Jingsong, (1999) J. Chem. Phys., 111, 6271.

[209] Yung, Y. L., Allen, M., & Pinto, J. (1984) ApJ, 55, 465.

[210] Zavilopulo, A. N., Chipev, F. F., & Kokhtych, L. M. (2005) Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 233, 302.

[211] Zecho, T., Guttler, A., Sha, X., et al. (2002) Chem. Phys. Lett. 366, 188.

[212] Zuckerman, B., Turner, B. E., et al, (1995) ApJ, 196, L99.