

1

Objetivos e Motivação

1.1

Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é o de analisar os efeitos físico-químicos produzidos em metano sólido quando irradiado por feixes de íons pesados de alta energia.

Os efeitos a serem estudados são:

- i) mudanças na estrutura cristalina do gelo (amorfização, cristalização e compactação);
- ii) reações químicas induzidas: radiólise e síntese;
- iii) emissão de partículas secundárias: sputtering e dessorção iônica induzida.

As quantidades a serem medidas são as seções de choque de destruição do metano, as seções de choque de formação das espécies sintetizadas, as seções de choque de amorfização e os rendimentos de dessorção das partículas ejetadas pelo impacto e passagem do projeteis iônicos no gelo.

Como aplicação em astrofísica dos resultados obtidos em laboratório, os objetivos são:

- iv) estimar a vida média da molécula de CH_4 em gelos do meio interestelar;
- v) prever efeitos físico-químicos provocados por ventos solares e raios cósmicos em grãos de gelos ou em superfícies de corpos celestes recobertas com gases condensados.

1.2

Motivação

O estudo das modificações causadas por radiações ionizantes em gelos é interdisciplinar, envolvendo as áreas de Ciência de Materiais, Física Molecular e Física das Colisões com íons rápidos em sólidos. Como trata de metano condensado, a criogenia é necessária. Como as amostras devem ser expostas à feixes de íons pesados e como estes só são transportados adequadamente em pressões menores que

10^{-7} mbar, amostra e instrumentos analíticos têm que ser apropriados para aplicação em alto vácuo. Além desta condição, o fato das presentes amostras serem analisadas à temperatura de 15 K - valor abaixo das temperaturas de condensação dos componentes do ar atmosférico N_2 , O_2 e H_2O - traz restrições ainda maiores sobre as pressões parciais máximas dos gases residuais dentro da câmara de análise.

Por questões de cunho astrofísico, o metano precisa ser irradiado por íons pesados de dezenas ou centenas de MeV. A disponibilidade de tais feixes é restrita a poucos laboratórios no mundo. Na realidade, a grande maioria dos dados apresentados neste trabalho foi obtida no *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* - GANIL, provavelmente o único laboratório então equipado para analisar reações químicas em gelo induzidas por feixe de íons de ferro de centenas de MeV. Por razões de segurança radiológica, as tomadas de dados ocorreram em ambiente fechado, comandadas remotamente.

A motivação para realizar tais experimentos em condições extremas vem da Astrofísico-química, ou mesmo da Astrobiologia. A origem da vida no Universo é uma questão que vem despertando interesse crescente e está longe de ser respondida por falta de dados. Sabe-se que a vida apareceu na Terra relativamente pouco tempo após sua formação há 4,5 bilhões de anos. Teriam sido as substâncias pré-bióticas formadas na própria Terra ou trazidas por cometas? Neste último caso, como elas teriam sido formadas neles? Será que os raios cósmicos galácticos, muito mais energéticos do que os ventos estelares, podem ser mais eficientes na produção de moléculas orgânicas em gelo?

Na discussão destas considerações, é importante lembrar que o bombardeio de gases condensados por raios cósmicos é um evento rotineiro, persistente e ubíquo no espaço cósmico. Mais ainda, sendo o metano relativamente abundante no Universo, pode-se conjecturar que parte significativa das moléculas orgânicas de todo o espaço cósmico foi sintetizada a partir do CH_4 pelos raios cósmicos. Prótons e partículas alfa são predominantes tanto no vento solar quanto nos raios cósmicos galácticos, mas também é sabido que constituintes menos abundantes e mais pesados, como íons de oxigênio e de ferro, encontram-se praticamente desprovidos de elétrons. A pergunta

então é: será que os efeitos devidos ao alto estado de carga destes íons compensam os efeitos devidos à grande abundância dos íons leves?

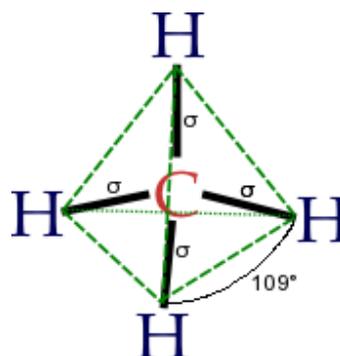
No GANIL, foram utilizados feixes de $^{16}\text{O}^{2+}$ (6,0 MeV), $^{16}\text{O}^{6+}$ (220 MeV), $^{56}\text{Fe}^{22+}$ (267 MeV) e $^{70}\text{Zn}^{26+}$ (606 MeV) para induzir reações químicas em amostras de metano condensado. Na PUC-Rio, fragmentos de fissão do ^{252}Cf foram empregados para induzir a dessorção iônica de superfícies de gelo metano.

1.3

O metano

Características

O metano é o mais leve dos hidrocarbonetos e a molécula orgânica mais simples. Na molécula, os hidrogênios estão dispostos sob uma forma piramidal de base triangular (figura ao lado). Devido a esta simetria tetraédrica, o CH_4 não tem momento de dipolo elétrico. Sua massa molar é 16,042 g/mol, sua massa específica é 0,6556 g L^{-1} como gás nas CNTP, 0,415 g/ cm^3 na fase líquida e 0,403 g/ cm^3 na fase sólida. Liquefaz a 112 K (1 atm) e solidifica a 91 K (1 atm). No espaço cósmico (e nas câmaras de análise a alto vácuo), ele sublima a partir de 40 K, conforme mostrado na Fig. 1.1.



O metano condensado pode apresentar duas fases cristalinas na pressão de $\sim 10^{-8}$ mbar que dependem da temperatura (Fig. 1.2), elas são:

Fase I: ocorre para $T > 20,4$ K e corresponde a uma estrutura tetraédrica cristalina desordenada (fcc) caracterizada por rotação molecular (Fig 1.2) [20 e 21].

Fase II: existe para $T < 20,4$ K com $\frac{3}{4}$ das moléculas orientadas e ordenadas na estrutura; o $\frac{1}{4}$ restante gira livremente na região central da estrutura tetraédrica cristalina (fcc), onde as forças moleculares se cancelam por razões de simetria [22].

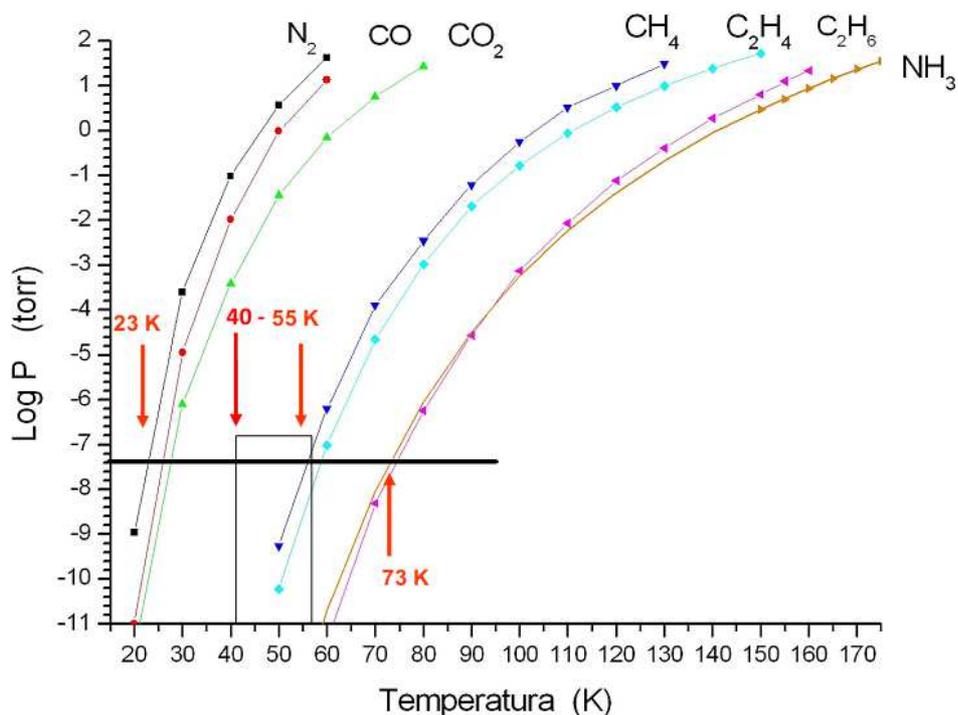


Fig. 1.1. Temperatura de sublimação do metano e de outros gases astrofísicos em função da pressão. Em pressões entre 10^{-8} a 10^{-7} mbar, típicas das câmaras de análise de laboratório, o metano sublima a partir de 40 K [8].

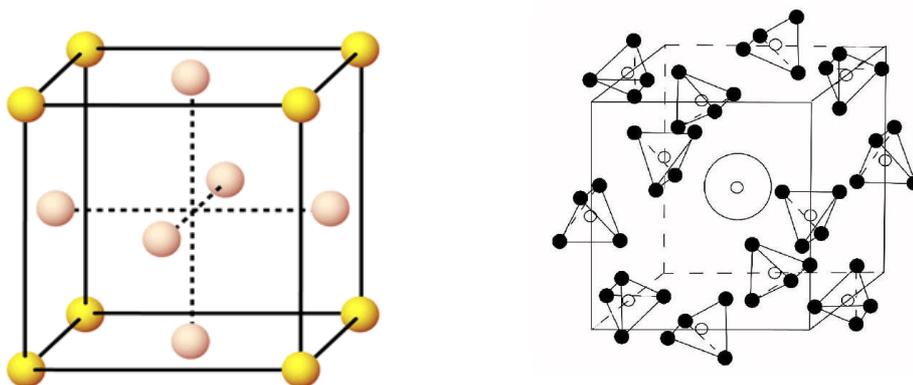


Fig. 1.2. Estrutura do CH_4 na fase I (esquerda); todas as moléculas giram em torno de si [20 e 21]. A rede cristalina é fcc (cúbico de faces centradas) para $T > 20,4$ K. Estrutura fcc do CH_4 na fase II (direita), com 75 % das moléculas ordenadas estão orientadas na rede cristalina para $T < 20,4$ K [22].

Importância do metano

Devido à grande estabilidade termodinâmica do metano, ele é abundantemente encontrado em diversos lugares da Terra e do Universo. Ele esteve presente na atmosfera primordial terrestre; e sua quantidade tem aumentado bastante por ação biológica, contribuindo para o efeito estufa; no subsolo, quantidades enormes existem devido à degradação de material orgânico complexo.

Liquefeito, o metano é usado como combustível ou propelente de foguetes; se usado em foguetes interplanetários, estes poderão ser abastecidos por fontes extra-terrestres para o retorno (para lugares onde não há metano, ele pode ser produzido a partir de H_2 e CO_2).

O CH_4 está presente na atmosfera de Marte, mas sua origem é incerta. Sabe-se que a radiação UV é intensa neste planeta e ela decompõe este gás com uma vida média de 300 a 600 anos; conseqüentemente, o CH_4 observado foi produzido em tempos recentes ou ficou ao abrigo da radiação. Uma possibilidade é que ele seja produzido por bactérias metanogênicas existentes no subsolo; outra é que ele tenha sido produzido por elas no passado, mas permanecido no subsolo. Processos não biológicos são possíveis, mas envolvem catálise ou a participação de água líquida – que deve ter existido em Marte.

1.4 O ambiente cósmico

Temperatura

À exceção de regiões próximas de estrelas, o Universo é extremamente frio, com uma temperatura média de 2,73 K. Estrelas são corpos quentes nos quais a temperatura varia de milhares de graus na sua superfície a milhões de graus no seu interior. A matéria estelar encontra-se na forma de plasma (átomos excitados ou ionizados misturados em um mar de elétrons sintetizando novos núclídeos), e é potente fonte de radiação eletromagnética e de partículas carregadas de alta energia. Afastando-se das estrelas, a temperatura de objetos iluminados cai essencialmente com o quadrado da distância a elas. No caso do Sistema Solar, as temperaturas

interplanetárias variam de uma dezena a centenas de graus Kelvin, obrigando a maioria dos gases a permanecer no estado condensado: temperaturas típicas próximas à órbita de Netuno e na heliopausa são cerca de 60 e 10 K, respectivamente [2].

Pressão

A pressão ao nível do mar terrestre é comumente tomada como referência. Ela é por definição, $P_0 \equiv 1 \text{ atm} = 1,01 \times 10^5 \text{ mbar}$, e cai exponencialmente com a altitude h segundo a função $P = P_0 \exp(-h/8,55)$, onde h é dado em km. Para $h = 100 \text{ km}$, a pressão já é da ordem de 10^{-3} mbar . A partir dessa altitude, as contribuições devido ao vento solar não são mais desprezíveis e as pressões passam a depender também da distância ao Sol. Valores típicos no espaço interplanetário estão na faixa de 10^{-14} a 10^{-16} mbar [1 e 2].

Composição

Uma avaliação da abundância do CH_4 no meio interplanetário é dada pelas concentrações medidas (relativas à água) dos compostos químicos mais abundantes nas comas de cometas. As concentrações típicas nos cometas Hale Bopp, Hyakutake e P/H são listadas abaixo [2]:

H_2O	CO	CO_2	CH_3OH	CH_4	NH_3	H_2S	C_2H_6
100	2 a 20	3 a 6	1 a 2	0,5 a 2	0,4 a 1,4	0,4 a 1,6	~ 0,5

Metano e metanol aparecem como as moléculas orgânicas mais frequentes na sublimação desses cometas.

O meio interestelar: gás e poeira

A observação dos espaços entre as estrelas revela a presença de nuvens de gás onde predomina o hidrogênio atômico e molecular. A densidade média típica de átomos no meio interestelar (*Interstellar Medium –ISM*) é de apenas um átomo por centímetro cúbico; entretanto, a maioria da matéria está agrupada em nuvens

moleculares densas, com densidade média entre 10^3 a 10^6 molec/cm³, constituída principalmente pelas espécies moleculares H₂ e CO [1].

Os modelos de extinção e polarização da luz das estrelas que atravessa as nuvens de poeira revelam uma distribuição de grãos entre 0,1 e 0,01 μm de diâmetro [1]. As curvas de emissão infravermelha da poeira nas nuvens indicam que a temperatura varia entre 5 e 50 K. Nessas temperaturas, moléculas livres que são adsorvidas nas superfícies frias dos grãos podem induzir processos de fisissorção (condensação) e/ou quimissorção (ligações químicas).

As nuvens moleculares estão expostas continuamente à radiação ultravioleta (UV) e ao bombardeio iônico (raios cósmicos), responsáveis pela produção de espécies moleculares complexas. Dependendo do posicionamento e morfologia das nuvens, a radiação UV é dominante nas partes externas das nuvens. Em contraste, os raios cósmicos conseguem penetrar mais profundamente no interior das nuvens densas, dominando os processos energéticos de radiólise e induzindo a síntese molecular. Deve ser lembrado que, na fase gasosa, as colisões entre as moléculas que já foram ionizadas, excitadas ou destruídas pelos raios cósmicos ocorrem com frequência muito menor.

1.5 Raios cósmicos

Diferente dos ventos solares que são produzidos e emitidos continuamente pelas estrelas, a geração de raios cósmicos deve-se em boa parte à explosão de supernovas. Neste fenômeno, íons são ejetados com energia de 10^2 a 10^{14} MeV, muito mais elevada do que nos processos nucleares que ocorrem nas estrelas. A composição dos raios cósmicos é mostrada na Fig. 1.3 nota-se: 86 % de H, 13 % de He e apenas 1 % de outros elementos químicos mais leves do que Fe [3].

Em nosso sistema solar, o Sol é naturalmente a maior fonte de radiação eletromagnética, de elétrons e de elementos ionizados (em sua maioria prótons). O vento solar (excluindo os elétrons) é composto de 95 % de H, 4% de He e 1% restante

contem os elementos C, N, O, Ne, Mg, Si e Fe. O fluxo do vento solar diminui com o inverso do quadrado da distância ao Sol.

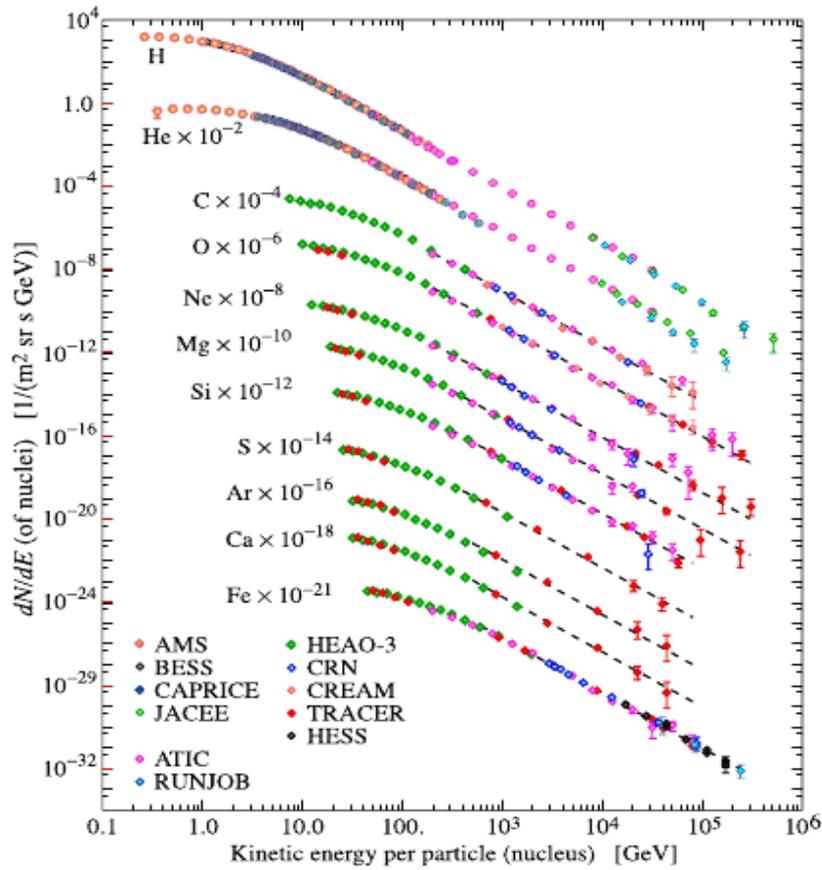


Fig. 1.3 Fluxo dos constituintes dos raios cósmicos no ISM em função da energia por nucleon [3]

1.6 Espécies moleculares no ISM

As primeiras espécies moleculares detectadas no espaço foram CH, CH⁺ e CN em 1950 e, desde então, mais de 150 moléculas neutras ou carregadas foram observadas [2]. As moléculas identificadas no ISM são formadas pelos elementos H, C, N, O, S, Si, P, F Cl, Al, Na e Mg, sendo H, C, N e O os mais abundantes. Uma das moléculas orgânicas mais abundantes no ISM é o metano (CH₄). A abundância da molécula CH₄ é fornecida em relação à água. Gibb et al. [5] encontraram as abundâncias relativas:

H₂O	CO	CO₂	NH₃	CH₃OH	XCN	CH₄
100	< 25	< 30	< 10	< 3	< 1,5	< 1

A Tabela 1.1 mostra as espécies de hidrogênio e de hidrocarbonetos que foram detectadas no ISM [4]. Nela, vê-se que possivelmente algumas destas espécies moleculares sejam produtos da irradiação dos gelos formados por mistura com outras espécies químicas. É importante dizer que as espécies do hidrogênio (H, H₂ e H₃⁺) podem ser regeneradas por impacto de feixes ionizantes com moléculas que contém H como H₂O, NH₃, CH₃OH ou de outras moléculas que não estão representadas na tabela.

Tabela 1.1 Espécies químicas que contem H e/o C detectadas no ISM [4].

Número de átomos	Espécies moleculares				
1	H				
2	H ₂	CH ⁺	CH	C ₂	
3	H ₃ ⁺	CH ₂	C ₂ H	C ₃	
4	CH ₃	C ₂ H ₂	C ₃ H	C ₃ H ⁺	
5	CH₄	C ₃ H ₂	C ₄ H	C ₄ H ⁻	C ₅
6	C ₂ H ₄	H ₂ C ₄	C ₅ H		
7	CH ₃ C ₂ H	C ₆ H	C ₆ H ⁻		
8	C ₆ H ₂	C ₇ H			
9	C ₃ H ₆	CH ₃ C ₄ H	C ₈ H	C ₈ H ⁻	
10	-				
11	CH ₃ C ₆ H				
12	C ₆ H ₆				
>12	C ₆₀	C ₇₀			

1.7

Estrutura da apresentação

No Capítulo 2 são revistos os principais processos físico-químicos da interação íon – sólido e alguns modelos.

No Capítulo 3 são descritos os aparatos experimentais e as técnicas analíticas usadas.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais de espectroscopia por infravermelho e de espectrometria de massa.

O Capítulo 5 é dedicado à análise dos resultados relativos à mudança de estrutura, radiólise do CH_4 , síntese de novos compostos e dessorção iônica induzida pelo bombardeio iônico.

Os resultados obtidos em laboratório serão estendidos para os ambientes astrofísicos no Capítulo 6.

No último capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho.