

Capítulo 4

Resultados experimentais

Foram realizados dois tipos de experiências com o metano sólido: i) irradiação do gelo por íons pesados acompanhada por espectroscopia por infravermelho FTIR e ii) análise por espectrometria de massa ^{252}Cf -PDMS de gelo não irradiado (virgem). Note que é importante fazer esta diferenciação uma vez que a fluência total do feixe é muito diferente nas duas técnicas: os fragmentos de fissão do ^{252}Cf têm uma fluência de 10^8 íons/cm², valor desprezível face às de 10^{12} ou 10^{13} íons/cm² realizadas com as amostras analisadas por FTIR.

4.1

Medidas FTIR

Dos vários espectros obtidos nesse trabalho em diferentes temperaturas, é conveniente tomar como referência um espectro de absorção típico FTIR do gelo de metano não irradiado, como o apresentado na Fig. 4.1, com as bandas principais características do metano condensado em 15 K. O modo de medida é por transmitância, isto é, a radiação infravermelha atravessa (perpendicularmente) toda a amostra que consiste de um filme fino de CH₄ sólido depositado sobre um substrato de CsI. O espectro da Fig. 4.1 corresponde apenas ao metano, uma vez que o espectro de fundo devido à absorção pelo CsI, adquirido antes da deposição do metano, foi suprimido no tratamento de dados.

Os parâmetros relevantes das bandas de absorção do metano sólido estão na Tabela 4.1. A energia do fóton absorvido, correspondente à transição entre os níveis vibro-rotacionais, é $E = hcv$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e v é número de onda. Cada v_i corresponde um modo de vibração – rotação. Alguns poucos picos pequenos devidos à absorção por moléculas dos contaminantes H₂O, CO e CO₂ são visíveis no espectro.

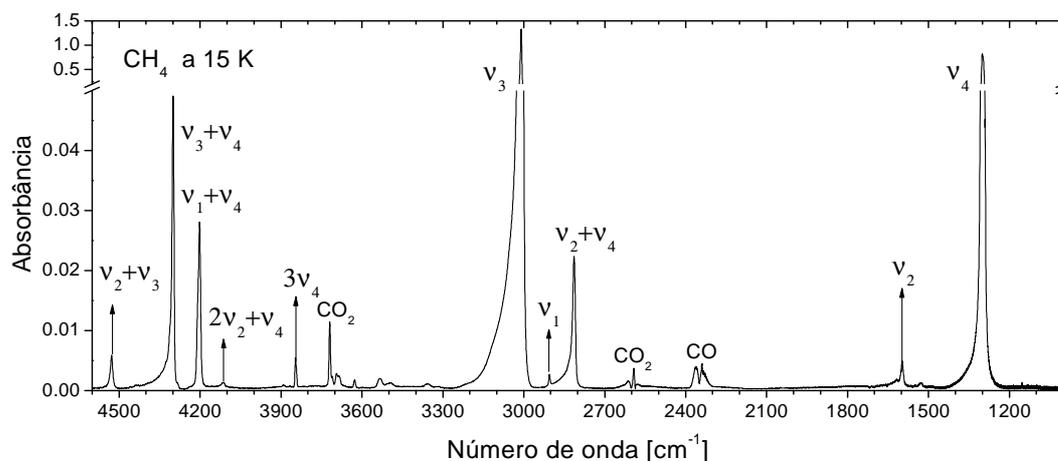


Fig. 4.1. Espectro FTIR de gelo de metano virgem, obtido no modo transmissão. O gás foi condensado sobre um substrato de CsI mantido à temperatura de 15 K. O eixo vertical representa a absorbância, e o eixo horizontal o número de onda, ν , em cm^{-1} .

Tab. 4.1. Números de onda e *A-values* das bandas de absorção do CH_4 na faixa de $4800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ na fase I ($T > 20,4 \text{ K}$) e II ($T < 20,4 \text{ K}$) [20, 21, 22 e 23].

Banda	Caracterização	Fase I [cm^{-1}]	Fase II [cm^{-1}]	<i>A-value</i> [10^{18} molec/cm]
ν_4	fundamental	1300	1301, 1298, 1294	7,76
$\nu_4+\text{L}^*$	fundamental	1348	1348	-
ν_2	fundamental		1582	-
$2\nu_4$	sobretom	2592	2592	0,019
$2\nu_4$	sobretom	2614	2614	-
$\nu_2+\nu_4$	combinação	2817	2814, 2831	0,26
ν_1	fundamental	2903	2905	0,006
ν_3	fundamental	3010	3009, 3019	10,5
$\nu_3+\text{L}$	fundamental		3055	-
$3\nu_4$	sobretom	3846	3846	0,36
$3\nu_4$	sobretom		3890	-
$2\nu_2+\nu_4$	combinação	4114	4114	0,013
$\nu_1+\nu_4$	combinação	4204	4202, 4209	0,35
$\nu_3+\nu_4$	combinação	4283	4283	-
$\nu_3+\nu_4$	combinação	4304	4300, 4313, 4337	0,43
$\nu_2+\nu_3$	combinação	4527	4527	0,07

*L corresponde a libração

4.1.1

Estrutura do Gelo Metano

Como relatado na Seção 1.3, o metano condensado pode se apresentar na forma amorfa, na fase cristalina I e na fase cristalina II. A Fig. 4.2 ilustra como são as formas do pico referente à banda de absorção em $\nu_4 = 1300 \text{ cm}^{-1}$ em fases diferentes: a fase I a 30 K e a fase II a 15 K. Note que o pico único da fase I se separa em três picos na fase II. Tal dependência da forma do pico com a estrutura cristalina demonstra como o FTIR pode ser útil na análise da mudança de fase de gases condensados. Comportamento análogo é também verificado para a banda $\nu_3 = 3010 \text{ cm}^{-1}$.

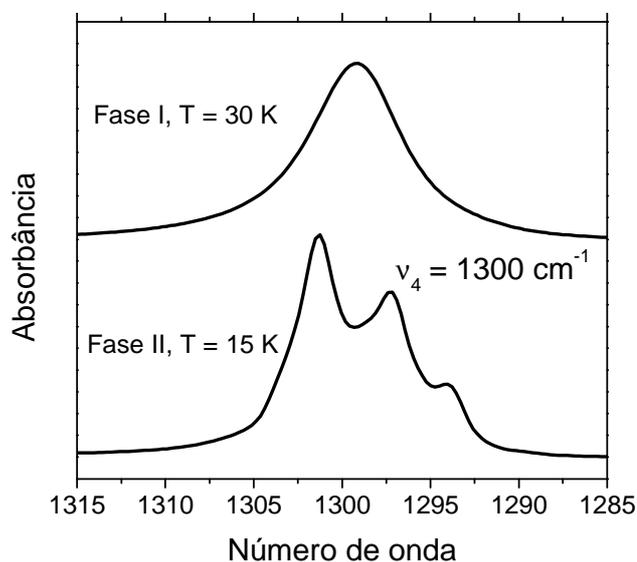


Fig. 4.2. Espectros da banda 1300 cm^{-1} na fase I em 30 K e na fase II em 15 K (desdobramentos em 1301, 1298, 1294 cm^{-1}).

4.1.2

As mudanças espectroscópicas do gelo CH_4 com a temperatura

A evolução das bandas ν_3 e ν_4 é analisada em função da temperatura nas figuras 4.3 a 4.8. As Figs. 4.3 e 4.4 mostram como a forma dos picos se modifica na transição de fase. Observa-se em particular na figura 4.3 que os dois picos da banda ν_3 , bem separados na temperatura de 15 K, se fundem entre 18 e 21 K. De fato, sabe-se que uma transição da fase ocorre em 20,4 K [20 e 21].

A forma de picos $A(\nu)$ é usualmente bem descrita por funções lorentzianas [18]:

$$A = A_0 \left[\frac{\gamma^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad 4.1$$

A área S sob o pico é

$$S = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} A d\nu \approx \frac{\pi A_0 \gamma}{2} \quad 4.2$$

onde A_0 é o valor máximo da absorvância, γ é a largura à meia altura do pico (FWHM: *Full Width at Half Maximum*), ν_0 é o número de onda para o qual a absorvância tem seu valor máximo, e os limites do pico são ν_{\min} e ν_{\max} . A expressão 4.1 foi ajustada aos picos das bandas ν_3 e ν_4 para determinar como os parâmetros A_0 e γ variam com T . Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 4.5 e 4.6. Excetuando a variação brusca destes parâmetros na temperatura de mudança de fase, nota-se que - tanto para ν_3 como para ν_4 -, A_0 decresce quase que linearmente a medida que T aumenta, enquanto γ tem o comportamento oposto. A Eq. 4.2 mostra que a área do pico é proporcional ao produto $A_0 \gamma$, uma grandeza que pouco varia com a temperatura. Em outras palavras, o aquecimento do alvo produz alargamento e achatamento dos picos, mas de forma que a área e o *A-value* pouco variam.

Pode-se observar nas Figs. 4.3 e 4.4 que o número de onda ν_0 correspondente ao máximo da absorvância desloca-se levemente durante o aumento de temperatura. Para a banda ν_3 , o deslocamento do máximo é no sentido dos números de onda (ou energias) maiores, efeito conhecido como *desvio para o azul*. Para a banda ν_4 ocorre o contrário, e o efeito é chamado *desvio para o vermelho*; este é observado na fase I, já na fase II não é possível medir esta mudança por que a banda ν_4 se divide em três picos.

Uma maneira alternativa de analisar a relação $A_0(T) \cdot \gamma(T) \sim \text{cte}$ é desenhar a variação de $A_0(T)$ em função de $\gamma(T)$. Isto é feito nas Figs. 4.7 e 4.8 para ν_3 e ν_4 respectivamente, onde os números juntos aos símbolos fornecem as temperaturas do gelo em que as medidas foram feitas. A curva seguida pelos pontos experimentais deveria ser uma hipérbole caso a relação acima ocorresse, o que é aproximadamente o caso para a fase I, na faixa de temperatura de 21-36 K. A Fig. 4.9 a. mostra com mais detalhes como a forma do pico da banda ν_4 se modifica com o aquecimento do gelo, enquanto na Fig. 4.9 b é mostrada a decomposição da banda ν_4 em três lorentzianas, onde se observa que o perfil da banda muda gradualmente desde os 15 até os 21 K na fase I. Para as

temperaturas maiores de 21 K da fase II, o perfil da banda ν_4 pode ser bem ajustado com uma lorentziana.

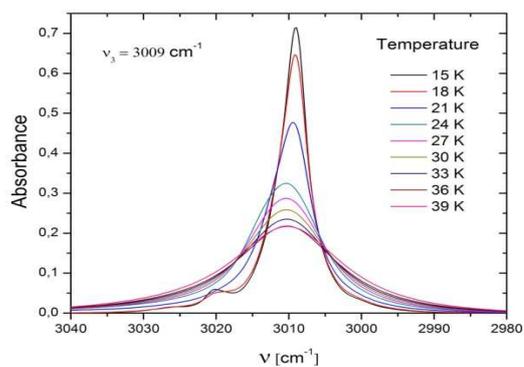


Fig. 4.3. Banda ν_3

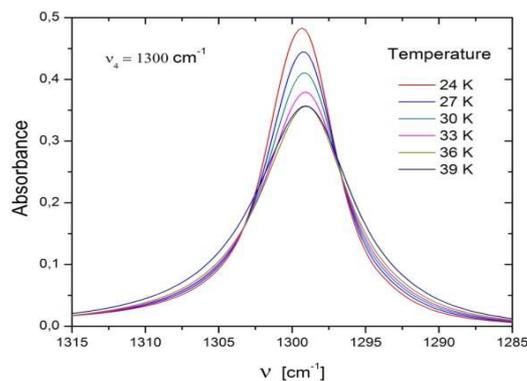


Fig. 4.4. Banda ν_4

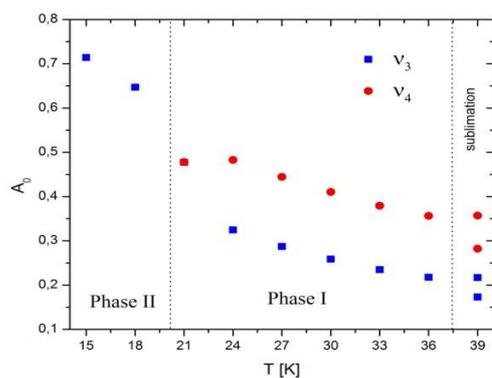


Fig. 4.5. Absorbância máxima: $A_0(T)$

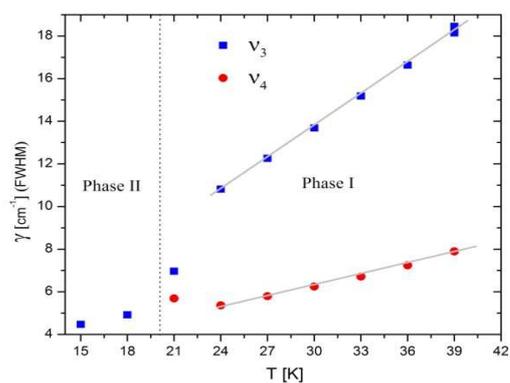


Fig. 4.6. Largura à meia altura: $\gamma(T)$

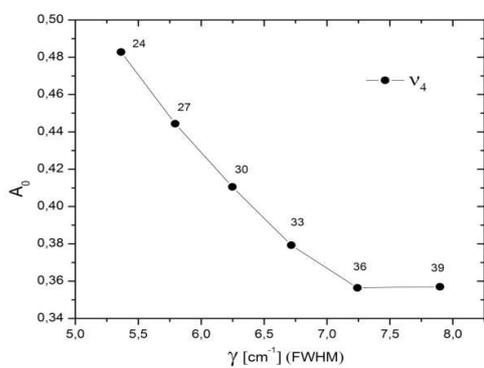


Fig. 4.7 Relação entre A_0 e γ para ν_3

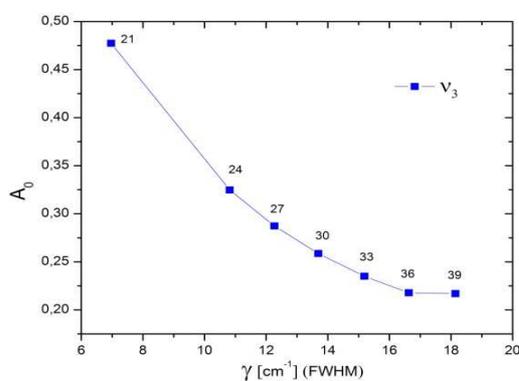


Fig. 4.8 Relação entre A_0 e γ para ν_4 .

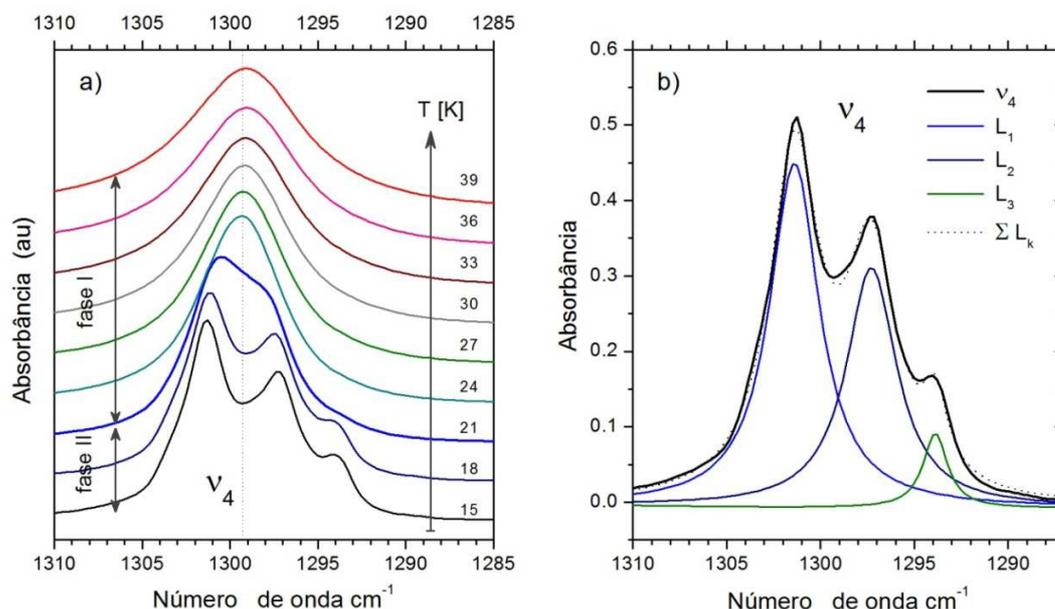


Fig. 4.9. a) Modificação da forma do pico ν_4 com o aumento de temperatura do gelo, b) decomposição em três lorentzianas (L_k) da banda ν_4 em 15 K.

Recozimento

Ao subir a temperatura de um sólido, suas moléculas adquirem energia cinética suficiente para superar barreiras de potenciais locais produzidas por defeitos no cristal. Os defeitos (porosidades, em particular) são então progressivamente removidos e uma nova fase cristalina mais estável é eventualmente encontrada. Este processo, denominado *recozimento* (*annealing*), é em princípio irreversível: um esfriamento não leva o sólido ao estado anterior e um segundo aquecimento já não provoca as alterações geradas no primeiro.

Efetuamos o recozimento de duas amostras de metano sólido. Os resultados obtidos para as áreas das bandas ν_3 e ν_4 de cada uma das amostras são apresentados respectivamente nas Figs. 4.10 e 4.11.

É importante mencionar que não se espera variações notáveis da densidade colunar de um gelo em processo de recozimento. A taxa de dessorção é pequena para temperaturas criogênicas, embora deva aumentar consideravelmente quando a temperatura do sólido se aproxima da temperatura de sublimação. Feita esta consideração, a variação da área de uma banda durante o recozimento deve ser atribuída à variação da força da banda (*A-value*), que depende da estrutura e

composição do gelo (para gelos formado pela mistura de vários compostos químicos) para que absorva a radiação IR.

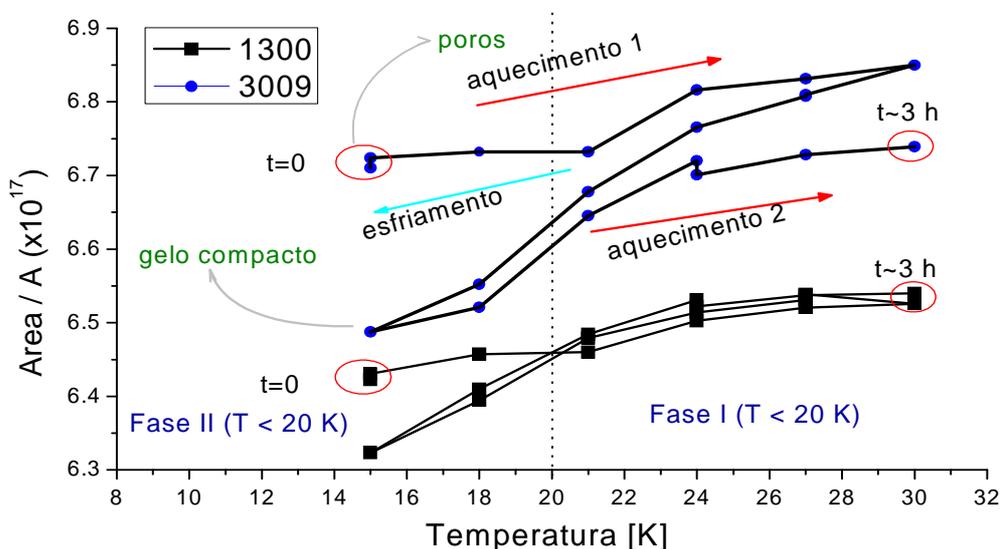


Fig. 4.10. Recozimento do CH_4 condensado (amostra #1), observado através da variação das áreas das bandas ν_3 (3010 cm^{-1}) e ν_4 (1300 cm^{-1}).

A amostra #1 (Fig. 4.10) foi feita por deposição do CH_4 sobre um substrato de CsI mantido a 15 K pelo criostato. Em seguida, em um recozimento que durou 3 horas, o gelo foi aquecido lentamente até 30 K (a temperatura de sublimação em alto vácuo é pouco superior a 35 K), foi esfriado a 15 K e aquecido uma vez mais até 30 K. Durante o primeiro aquecimento, a área da banda ν_3 aumentou de quase 2%; durante o esfriamento, reduziu de 5,2%; no segundo aquecimento aumentou de 3,7%. Para a banda ν_4 , o segundo aquecimento também correspondeu a um aumento de área bem superior ao primeiro. Para ambas as bandas, o aumento da área no primeiro aquecimento ocorreu entre 18 e 21 K, quando há a mudança da fase II para a fase I. Durante esta modificação estrutural, o gelo torna-se menos poroso em um processo chamado de *compactação* que modifica (facilitando em uns casos e dificultando em outros) a absorbância da radiação IR. Este aumento de área com a temperatura e com a compactação está possivelmente relacionado com o chamado “efeito subidinha” observado na irradiação inicial de gelos por feixes iônicos [8].

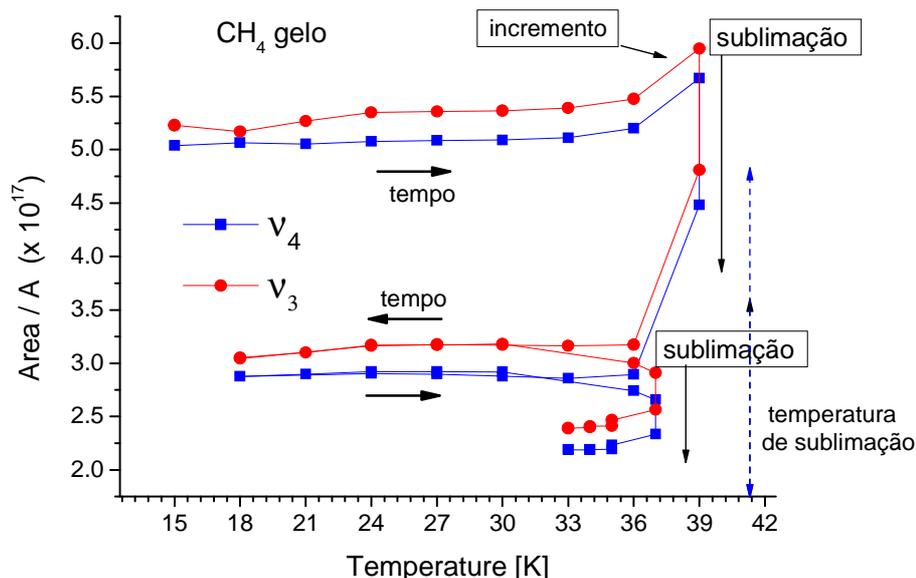


Fig. 4.11. Recozimento do CH₄ condensado (amostra # 2) observado através da variação das áreas das bandas ν_3 (3010 cm⁻¹) e ν_4 (1300 cm⁻¹).

A amostra #2 (Fig. 4.11) foi feita por deposição do CH₄ a 15 K, posteriormente aquecida a 39 K; verificou-se o aumento de área de ambas as bandas, como o observado para a amostra anterior. Manteve-se a amostra #2 nesta temperatura por algum tempo e notou-se uma redução progressiva de área, neste caso, devida à sublimação do metano. O esfriamento de 36 a 18 K, seguido por um segundo aquecimento de volta a 36 K não foi acompanhado de modificação notável de área; acredita-se que o gelo deixou de ser poroso e cristalizou-se na fase I, que é mais estável que a fase II: a passagem pela temperatura de 20,4 K - esfriando ou aquecendo o gelo - não mais causou modificação na forma dos picos de ambas as bandas. Finalmente, o gelo foi mantido à temperatura constante, 37 K, por algum tempo. Uma vez mais, as áreas dos dois picos diminuíram por sublimação e não se modificaram por novo esfriamento.

Para ilustrar a sensibilidade dos espectros FTIR à porosidade, a Fig. 4.12 mostra como varia a forma do pico a 1300 cm⁻¹ com a porosidade. Em ambas as medidas, o gelo encontrava-se a 15 K.

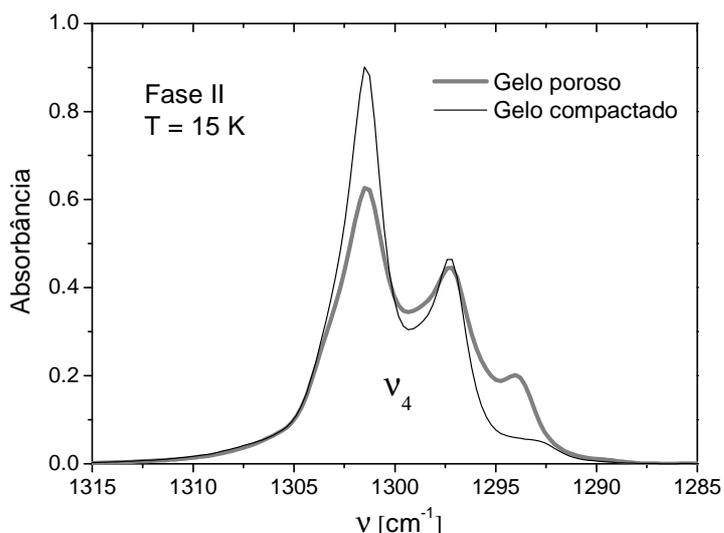


Fig. 4.12. Diferença entre as formas espectrais da banda ν_4 para um gelo poroso e outro compactado. A linha grossa representa o espectro do gelo com poros e, após tratamento térmico, o espectro modificou-se para o de linha fina.

Uma análise profunda dos modos vibracionais e rotacionais é necessária para explicar as variações com a temperatura apresentadas nos gráficos 4.10 e 4.11.

Supõe-se que a seção de choque de absorvância σ_{ab} é uma função da temperatura ($\sigma_{ab} = \sigma_{ab}(T)$), já que a distância dos átomos em um cristal depende dela. Mais ainda, compactação (porosidade), mudanças de fase, policristalinidade, difusão de defeitos também dependem da temperatura. O espectro da absorvância muda indicando uma ordenação molecular diferente no gelo que muda com o recozimento. A eliminação da porosidade após o recozimento finalmente produziu um gelo cristalino compacto sem defeitos. No próximo capítulo veremos que a eliminação dos defeitos no gelo também é obtida com bombardeio de íons.

4.2

Mudanças espectroscópicas do gelo CH_4 com a Irradiação

Nesta seção estão concentrados os principais resultados experimentais do presente trabalho. Depois do gás CH_4 ser condensado a 15 K, cada uma das quatro amostras possuindo aproximadamente com a mesma espessura de gelo metano foi respectivamente irradiada por cada um dos quatro feixes de íon pesados descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Dados relativos aos feixes iônicos e amostras de CH₄ usados no presente trabalho: projéteis, energias, densidades colunares inicial e final, espessura do gelo, poder de freamento eletrônico e nuclear em gelo CH₄, energia depositada e dose final depositada no gelo ($D=S_e \times F_{final}$). N_v e N_0 são as densidades colunares do gelo virgem e os valores extrapolados a $F=0$ para amostras irradiadas.

Íon	E	N_v	N_0	N_{final}	L	S_e	S_n	ΔE	Dose
	MeV	10^{18} molec/cm ²	10^{18} molec/cm ²	10^{18} molec/cm ²	μm	10^{-15} eV/ molec/ cm ²	10^{-15} eV/ molec/ cm ²	MeV/ íon	eV/ molec
¹⁶ O ²⁺	6	2,24	2,32	1,0	1,5	492	1,0	1,10	11
¹⁶ O ⁷⁺	220	2,51	2,53	2,2	1,7	76,1	0,04	0,19	3,3
⁵⁶ Fe ²²⁺	267	2,24	2,29	0,55	1,5	1136	1,0	2,55	17
⁷⁰ Zn ²⁶⁺	606	2,98	2,95	1,2	2,0	1040	0,73	3,10	12

4.2.1

Variações do “A-value” com a irradiação

Como descrito através das equações 3.1 a 3.3 do Capítulo 3, o *A-value* de uma banda ν_k é determinado pela razão entre a densidade colunar N da substância que absorve a radiação e a integral da absorvância sob toda a banda. Esta integral, em um espectro FTIR, corresponde à área $S(\nu_k)$ do pico observado:

$$A - value_k \equiv \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_k \, d\nu = \ln 10 \frac{N}{S(\nu_k)} \quad 4.3$$

onde ν_1 e ν_2 são os limites de integração da banda ν_k . O *A-value* de cada banda de um gelo virgem (não irradiado) depende:

- i) da estrutura molecular,
- ii) da estrutura morfológica do gelo (fase amorfa ou cristalina),
- iii) da existência de misturas com outros compostos químicos,
- iv) dos limites de integração (difíceis de precisar quando há interferência com bandas vizinhas próximas) e
- v) da espessura do gelo, pois pode haver saturação na detecção das bandas se a espessura do CH₄ superar a $\sim 2 \mu\text{m}$.

Na irradiação, o projétil transfere energia para o gelo, causando ionizações e aquecimento. Em consequência, o gelo é compactado, amorfizado/cristalizado e

apresenta reações químicas. As variações do *A-value* das diferentes bandas podem informar sobre as modificações físico-químicas sofridas pelo gelo. Por outro lado, essa diversidade de agentes capazes de alterar o *A-value* gera ambigüidades na análise de uma só grandeza. Por exemplo, para estudar a radiólise da molécula precursora, é importante selecionar uma ou mais bandas que sejam pouco influenciadas por outras vibrações (bandas dos novos compostos que nascem perto da banda do CH₄) ou pelo processo de compactação inevitável.

Para o caso da radiólise do gelo CH₄, as bandas mais confiáveis estão listadas na figura 4.14. Nela, a variação da densidade colunar do metano com a fluência é monitorada através de sete bandas. Foram eliminadas: i) a banda 2905 cm⁻¹, que diminui muito rapidamente devido à perturbação por novos compostos na estrutura cristalina da fase II do CH₄ e ii) a banda 1528 cm⁻¹, que tem uma evolução crescente, só explicada pela aparição de novas espécies químicas e que devem vibrar em frequências vizinhas.

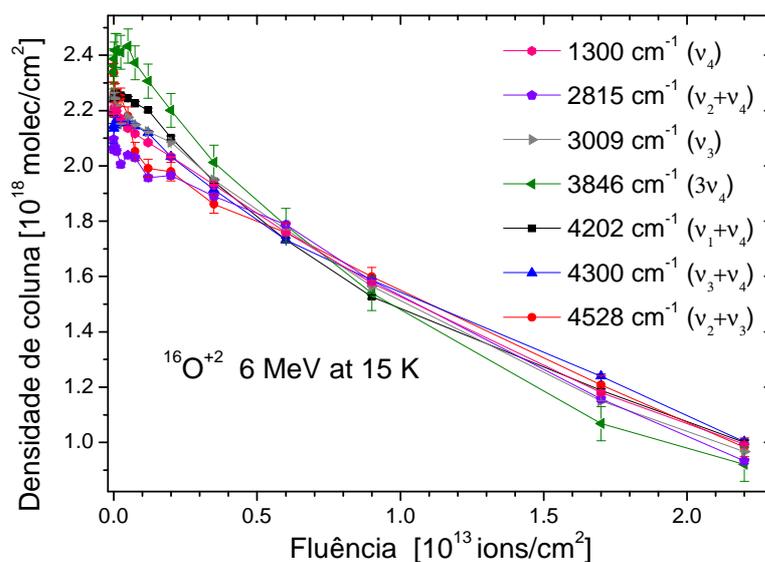


Fig. 4.14. Decréscimo da densidade colunar para as bandas que apresentam o mesmo comportamento em função da fluência do feixe ¹⁶O²⁺ 6 MeV.

A Fig. 4.15 mostra com detalhes o comportamento de $N(F)$ no início da irradiação. Ao contrário do decréscimo esperado em $N(F)$, é observado um rápido aumento de 2 – 3 % na densidade colunar para quase todas as bandas. Esse aumento é melhor caracterizado se o valor inicial N_v , correspondente ao gelo virgem, for comparado com N_0 , o valor extrapolado a $F = 0$ da densidade colunar do gelo

irradiado (ver Tabela 4.2). Este comportamento (“efeito subidinha” [8]) também foi observado em outros gelos ([8], [24] e [25]) e é explicado em termos da dependência do *A-value* com *F*.

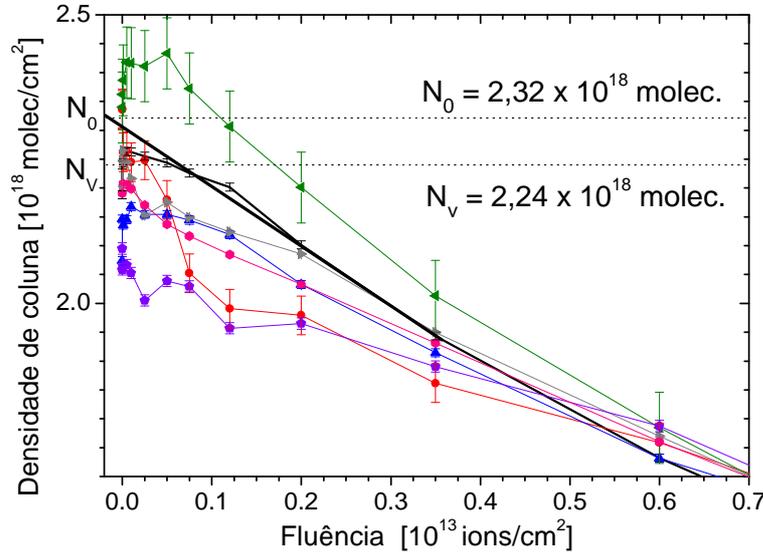


Fig. 4.15. Ampliação de parte da Fig. 4.14 para a região de baixas fluências. Densidade colunar em função de fluência do íon $^{16}\text{O}^{2+}$ 6 MeV. Algumas bandas mostram um aparente aumento na densidade colunar bem no início da irradiação.

Após analisar qual banda deveria ser tomada como referência [33], considerando em particular a característica de não se misturar com bandas de hidrocarbonetos produzidos pela irradiação, optou-se pela banda 4200 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_4$). Excluindo diferenças devidas ao efeito de aumento da densidade colunar nas irradiações até $F \sim 10^{11}\text{ ions/cm}^2$, foram selecionadas sete bandas ν_k com comportamento similar à banda $\nu_{ref} = 4200\text{ cm}^{-1}$. A função *A-value*, $A_{\nu,k}(F)$, para cada uma dessas bandas é definida como:

$$A_{\nu,k}(F) = \frac{S_k(F)}{S_{ref}(F)} A_{\nu,ref} \quad 4.4$$

Nesta expressão, $S_k(F)$ é a área da banda k , $S_{ref}(F)$ é a área da banda escolhida como referência e $A_{\nu,ref}$ é o seu *A-value* da literatura, considerado constante. Estes resultados são reunidos na Figura 4.16 que mostra os $A_{\nu,k}(F)$ das bandas dominantes de metano e que têm um comportamento em função da fluência similar ao da banda de referência. Observar que os valores $A_{\nu,k}(F)$ das bandas 1300 e 3009 cm^{-1} decrescem em fluências menores do que 10^{11} íons/cm^2 , aumentam até $F = 10^{12}$

íons/cm² e finalmente decrescem; as outras bandas têm comportamento similar. As bandas cujas $A_{v,k}(F)$ não variam demasiadamente são selecionadas e consideradas apropriadas para também descreverem a densidade colunar; no presente caso, são as bandas 4528, 4300 e 2592 cm⁻¹. Os valores médios para cada $A_{v,k}(F)$ foram calculados levando em conta apenas as irradiações de maior fluência.

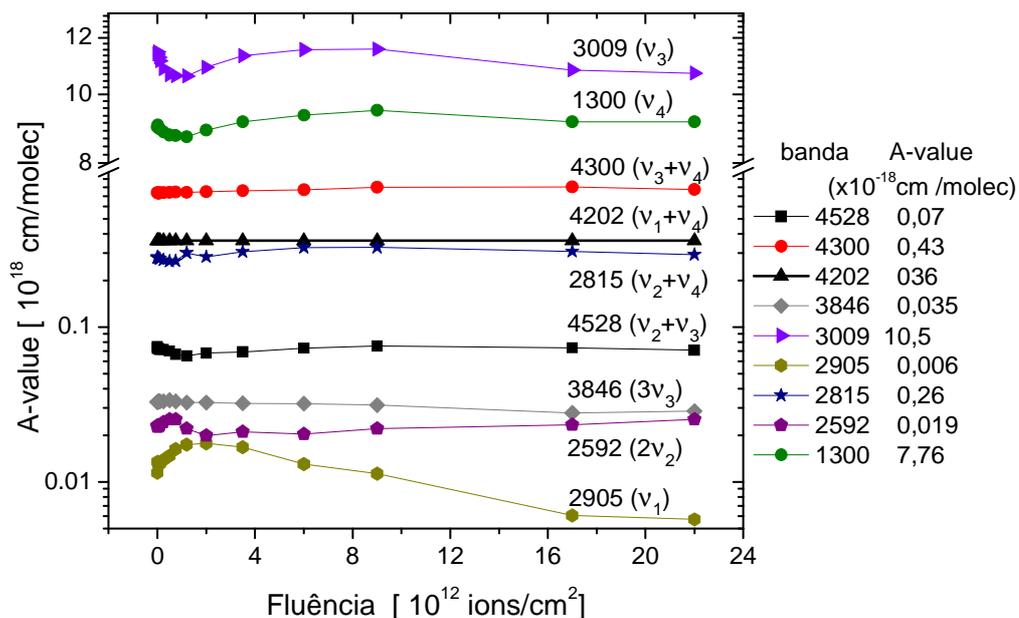


Fig. 4.16. Funções $A_{v,k}(F)$ das dez bandas mais intensas do CH₄. As bandas que apresentam $A_{v,k}(F)$ variando pouco são as mais adequadas para a análise de reações químicas. Na parte direita estão os *A-values* médios calculados para cada banda. A banda de referência é a de 4202 cm⁻¹.

4.2.2

Efeito “subidinha”

Ao serem analisadas as áreas das principais bandas IR de gelos irradiados, observa-se quase sempre um aumento aparente da densidade colunar no início das irradiações (Figura 4.15). Este efeito ainda está sendo estudado e pode ter como possíveis causas:

- Compactação do gelo (seguido de amorfização e/ou cristalização) [8, 24].
- Variação das constantes óticas de transmissão e reflexão do IR [8, 24, 25].
- Aumento de radicais produzidos nas primeiras irradiações [25].

Antes da irradiação, o gelo poroso apresenta vazios entre os aglomerados de

moléculas que se formam durante a deposição do gás sobre o substrato. Exemplos: i) um gelo de água poroso ao ser irradiado pode perder 30% de seu volume [26]; ii) inversamente, um gelo cristalino irradiado amorfiza-se parcialmente e pode aparecer poros [27]. Nestes dois casos, os gelos foram irradiados com íons leves de baixa energia (H e He) e foram observadas mudanças nas formas das bandas e nos valores do *A-value*. Obteve-se resultado similar com a irradiação de gelo de água amorfo com íons pesados [8].

Para o gelo de CH₄ não foi encontrado artigo algum na literatura que se refira à porosidade ou aos vazios criados entre os policristais. Deve-se precisar que, nos experimentos deste trabalho, o metano condensado foi irradiado sem tratamento térmico inicial que reduzisse os defeitos cristalinos criados durante a deposição.

A compactação do gelo após as primeiras irradiações gera os seguintes efeitos no espectro de IR: i) deslocamentos de bandas, ii) variações nas larguras das bandas e iii) alterações nas áreas delas. Para o caso do gelo de água, sabe-se que a banda 3225 cm⁻¹ corresponde à fase cristalina e a 3270 cm⁻¹ à forma porosa; ao se irradiar ambas as amostras, as duas bandas aproximam-se e tendem para o valor intermediário de 3250 cm⁻¹.

Para medir este efeito “subidinha”, observado na densidade de coluna, foi feita uma análise do efeito de amorfização junto com os efeitos químicos e de dessorção do gelo, esta proposta é descrita em detalhe no Apêndice II. A solução analítica que ajusta a “subidinha” da Figura 4 é escrita como

$$N = N_0 e^{-\sigma_{ap} F} - (N_0 - N_v) e^{-\sigma_a F} \quad 4.5$$

sendo $\sigma_{ap} = \sigma_{ch} + Y_0/N_v$ a seção de choque aparente [40] para as primeiras irradiações ($F < 10^{12}$), N_v a densidade de coluna em $F = 0$ e σ_a seção de choque de amorfização. Na solução encontrou-se que σ_a é aproximadamente 100 vezes o σ_{ap} , na Tabela 4.3 são mostrados os resultados das constantes.

4.2.3

“Blue e Red shift” das bandas

Além do efeito “subidinha” geralmente observado com o aumento da área dos

picos ao começo da irradiação, há também mudanças nos perfis das bandas que parecem ter a mesma origem. As bandas de absorbância evoluem com a fluência. Registrou-se um deslocamento para a esquerda do número de onda (deslocamento para o azul) da banda ν_3 , mostrado na Fig. 4.17, enquanto a banda ν_4 apresentou um deslocamento para a direita (deslocamento para o vermelho), ver Fig. 4.18.

A origem dos deslocamentos *blueshift* e *redshift* ainda não está esclarecida, mas eles devem estar relacionados com as modificações dos níveis vibracionais e rotacionais das moléculas ao se rearranjarem na nova forma cristalina. Experimentalmente, tais deslocamentos são observados nos espectros dos gelos em diferentes temperaturas.

A dependência do *redshift* e do *blueshift* com a fluência (Fig. 4.19) é reproduzida por uma expressão similar à equação 4.5 usada para calcular o aumento da área da banda. Isso sugere imediatamente que ambos os deslocamentos tenham a mesma origem e que uma seção de choque de amorfização σ_c possa ser extraída (Tabela 4.3).

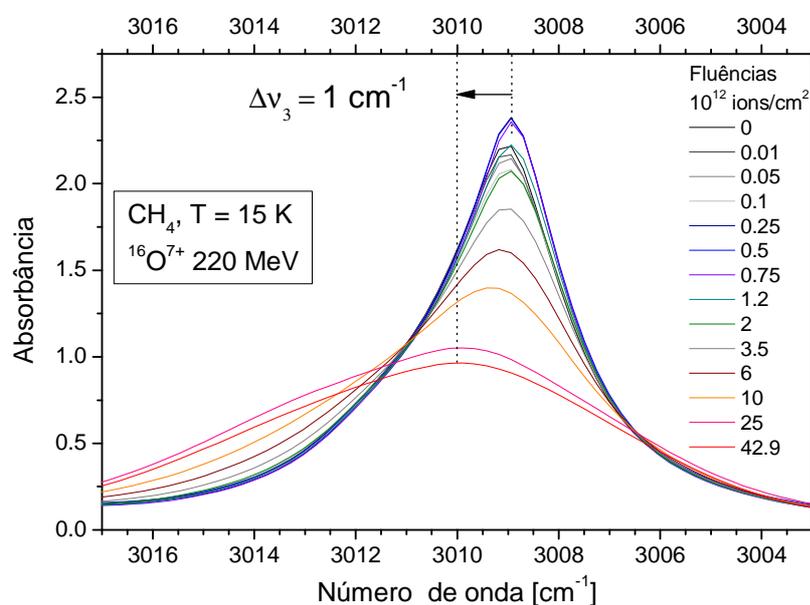


Fig. 4.17. Mudanças da banda ν_3 ; os valores apresentados na coluna à direita são os deslocamentos *blueshift* para cada fluência.

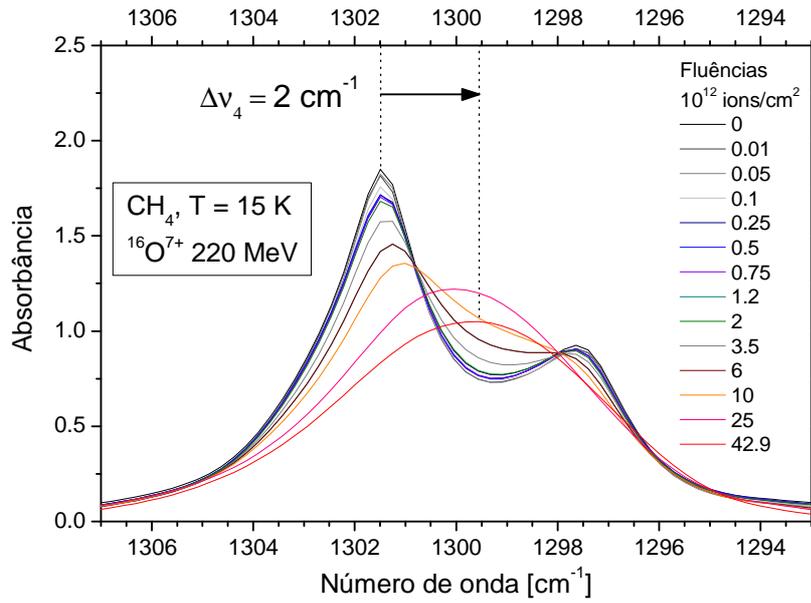


Fig. 4.18. Mudanças no perfil da banda ν_4 ; os valores apresentados na coluna à direita são os deslocamentos *redshift* para cada fluência.

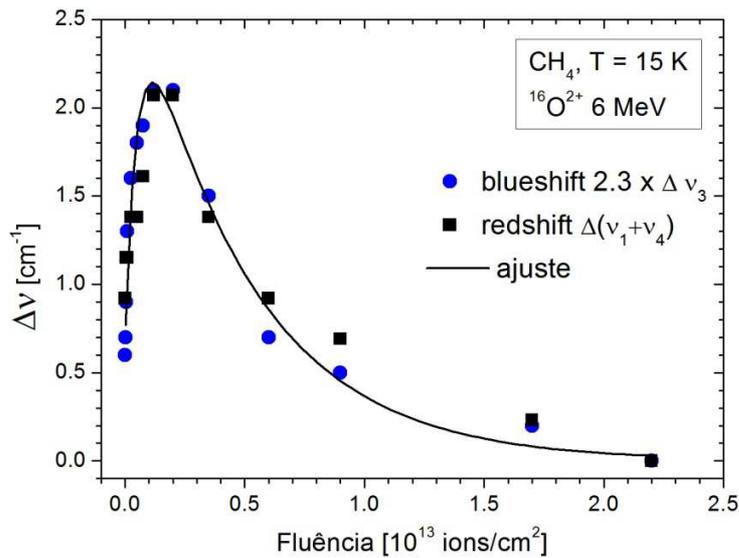


Fig. 4.19. Deslocamentos das bandas ν_3 e $(\nu_1 + \nu_4)$ em função da fluência. A linha sólida é um ajuste feito com a eq. 4.5; observa-se que o *blueshift* e *redshift* tem o mesmo comportamento.

Tabela 4.3. Seção de choque de amorfização σ_c para cada projétil iônico que interage com gelo de metano, seção de choque de deslocamento da banda σ_v , e o incremento do *blueshift* da banda $\nu_1 + \nu_4$. O aumento aparente da densidade colunar N_0/N_v é de ~ 1 a 4 %. Os valores irradiados com Zn não foram medidos por que os espectros apresentaram contaminação e saturação das referidas bandas.

Projétil	Energia [MeV]	σ_c [10^{12} cm ² /íon]	N_0/N_v	σ_v [10^{12} cm ² /íon]	$\Delta\nu$ ($\nu_1 + \nu_4$)
¹⁶ O ²⁺	6	31	1,04	1,9	1,5
¹⁶ O ⁷⁺	220	5,0	1,01	0,1	1,3
⁵⁶ Fe ²²⁺	267	52	1,02	4,8	0,7
⁷⁰ Zn ²⁶⁺	606	-	-	1,3	1,0

4.2.4

Desaparecimento da estrutura fina (desdobramento ou *splitting*) das bandas

A Fig. 4.20 apresenta os perfis das bandas ν_3 e ν_4 obtidos a 15 K, antes (linha sólida) e depois (linha pontilhada) do metano condensado ser irradiado. Nota-se um abaixamento e alargamento de ambas as bandas. Nesta transformação, a estrutura fina dos picos (dois deles para a banda ν_4 e três para a banda ν_3) tende a desaparecer, seguindo uma evolução muito parecida com a observada no recozimento, quando este ultrapassa 21 K, como mostrado nas Figs. 4.3, 4.4 e 4.9. Esta analogia sugere fortemente que a passagem do feixe iônico e o aumento de temperatura do gelo causam efeitos similares à estrutura cristalina. Mais precisamente, supõe-se que a Fase I do metano esteja sendo formada enquanto a Fase II é destruída pela amorfização e pela presença das novas espécies químicas produzidas pelo bombardeio iônico.

É importante comentar que a mudança da Fase II para a I se dá quando 20 a 30 % do metano é destruído. A presença das novas moléculas perturba as forças de *Van der Waals* entre as moléculas na célula cristalina do metano.

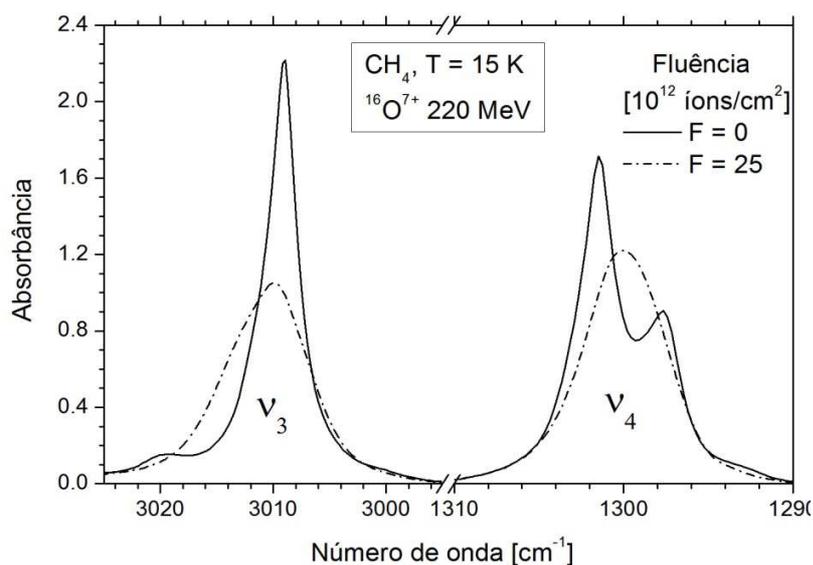


Fig. 4.20. Desaparecimento dos desdobramentos (*splitting*) das bandas ν_3 e ν_4 durante a irradiação com o íon $^{16}\text{O}^{7+}$ 220 MeV.

4.3

Análise das moléculas precursoras durante a irradiação

4.3.1

Transformação química do CH_4 : seção de choque de destruição

A Figura 4.21 mostra, em função da fluência, o desaparecimento das bandas 4200 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) e 4300 cm^{-1} ($\nu_3 + \nu_4$), caracterizando a destruição do CH_4 sólido. A densidade colunar foi obtida da banda 4200 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) usando o *A-value* = $3,6 \times 10^{-19}$ [cm/molec] [33]. Não foi escolhido o decréscimo da banda 4300 cm^{-1} ($\nu_3 + \nu_4$) porque os limites de integração da área da banda são difíceis de determinar, além de haver uma pequena contribuição de novas bandas geradas pelas espécies moleculares produzidas pela irradiação.

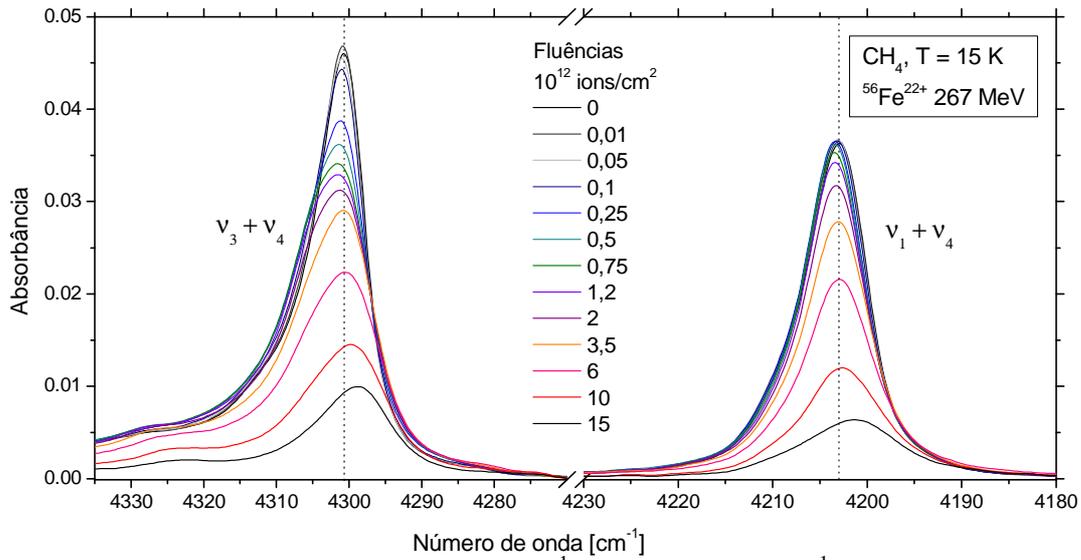


Fig. 4.21. Espectros IR das bandas 4200 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) e 4300 cm^{-1} ($\nu_3 + \nu_4$), adquiridos durante a irradiação do gelo metano pelo feixe $^{56}\text{Fe}^{22+}$ de 267 MeV.

As áreas $S(\nu_k)$ dos picos ($\nu_1 + \nu_4$) do CH_4 , ilustradas para o feixe de Fe na parte direita da Fig. 4.21, foram sucessivamente transformadas para densidades colunares $N(F)$ através da Eq. 3.3 para os quatro feixes usados neste trabalho. Os resultados são exibidos na Fig. 4.22. Observa-se que o decréscimo de $N(F)$ é aproximadamente exponencial para todas as medidas, pelo menos na sua região central. Conforme discutido no Capítulo 2 (Eq. 2.27) e no Apêndice I (Eq. A1.51), a constante de decaimento obtida experimentalmente é interpretada como sendo a seção de choque de destruição aparente σ_d^{ap} do metano:

$$N_{AB}(F)/N_0 = \exp[-(Y_0/N_0 + \sigma_d)F] \equiv \exp(-\sigma_d^{ap} F) \quad \text{A1.51 e 4.5}$$

Na Fig. 4.22 é exibida a destruição do CH_4 sólido em função da fluência com o respectivo ajuste para cada feixe. Na Tabela 4.4 encontram-se os valores das seções de choque aparentes obtidos para cada feixe incidente sobre o gelo CH_4 .

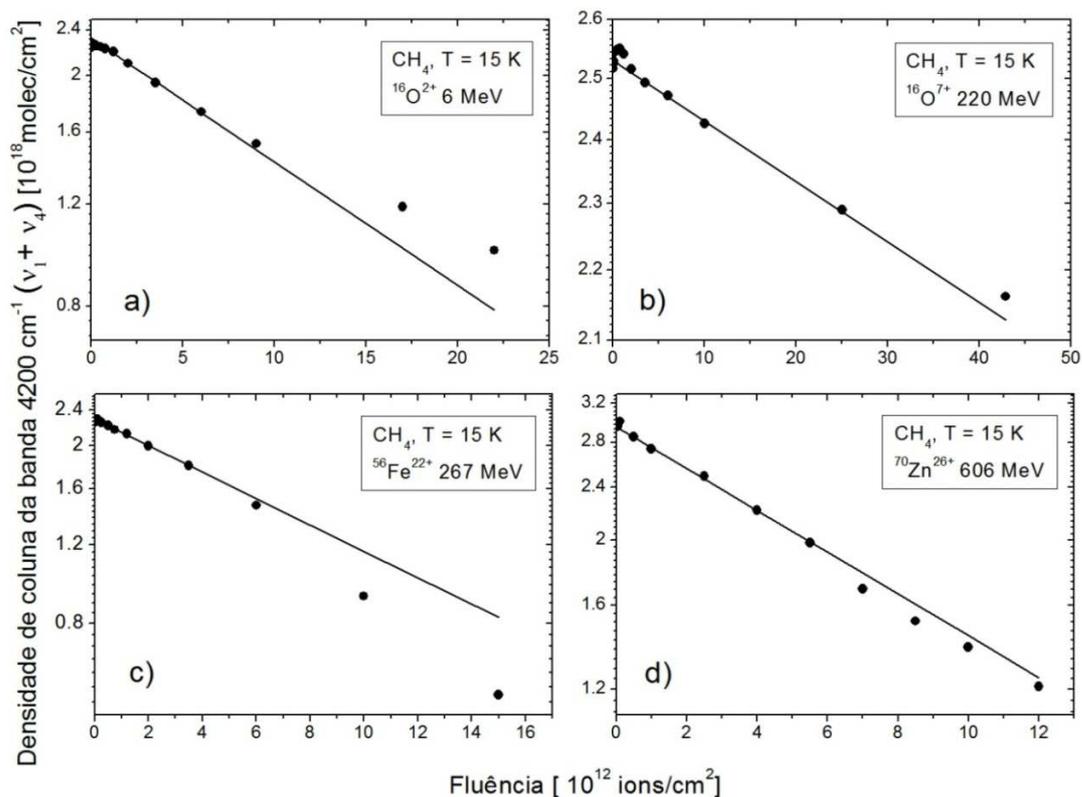


Fig. 4.22. Destruição da molécula CH_4 irradiada com íons de: a) $^{16}\text{O}^{2+}$ 6 MeV, b) $^{16}\text{O}^{7+}$ 220 MeV, c) $^{56}\text{Fe}^{22+}$ 267 MeV, e d) $^{70}\text{Zn}^{26+}$ 606 MeV. O eixo das ordenadas representa a densidade colunar do CH_4 , obtida a partir da absorvância da banda 4200 cm^{-1} , em função da fluência.

Tabela 4.4. Seções de choque aparente de destruição do CH_4 para cada feixe de íon obtidas pelo ajuste da Eq. A1.51 e 4.5.

íon	energia	
	MeV	CH_4 $\sigma_{\text{ap}} (10^{-15}\text{ cm}^2)$
$^{16}\text{O}^{2+}$	6,0	49
$^{16}\text{O}^{7+}$	220	4,0
$^{56}\text{Fe}^{22+}$	267	68
$^{70}\text{Zn}^{26+}$	606	72

4.3.2

Condensação de contaminantes

Na descrição do aparato experimental, foi dito que a câmara de análise é utilizada em alto vácuo (tipicamente 10^{-8} mbar), porém, nas conexões pode haver mini vazamentos do ar atmosférico (essencialmente nitrogênio, oxigênio, vapor de água e dióxido de carbono) que se condensa tanto sobre o gelo CH_4 como sobre a parte posterior do substrato, já que ambos se encontram a 15 K. Essa contaminação da amostra ocorre durante a deposição do metano, a irradiação e a análise FTIR. A deposição (*layering*) de N_2 e de O_2 é dificilmente vista em medidas FTIR e não causa problemas em sua análise; entretanto a camada depositada pode interferir na taxa de *sputtering* do metano, já que esta camada superficial é capaz de bloquear a dessorção do metano e/ou também reagir quimicamente com ele durante a irradiação. Outra característica da deposição de contaminantes é o *layering* na parte posterior do substrato, região que não pode sofrer ação do feixe, mas cuja absorção de IR é incluída na medida FTIR de densidade colunar, que é feita por transmissão.

Ao contrário do que acontece com o N_2 e com o O_2 , a contaminação por água é facilmente identificada por FTIR. A evolução do *layering* de água pode ser monitorada na presença ou na ausência de feixe, o que permite estimar sua taxa de deposição. Na Figura 4.23a é mostrada, para os quatro feixes utilizados, a evolução da densidade colunar total de água, isto é, somada sobre as duas faces do substrato. Na parte frontal da amostra, as moléculas da água são condensadas (L_α), dessorvidas e transformadas quimicamente pelo íon incidente. Na mesma figura, à direita, a função $N(F)$ é expressa em monocamadas da água. Observa-se que, com exceção do gelo irradiado por $^{16}\text{O}^{7+}$ 220 MeV, a formação de uma monocamada se completa na fluência de $\sim 10^{12}$ íons/cm² e que, no final da irradiação, a espessura da camada de água pode chegar até 10 monocamadas. Para espessuras inferiores à meia monocamada de água, espera-se que os valores obtidos sejam imprecisos, pois os picos de absorção da água são pequenos, enquanto que para espessuras superiores a meia monocamada de água, o crescimento da espessura do filme de água é linear com o tempo de irradiação.

No Apêndice 1, é proposto um modelo para descrever a evolução da

densidade colunar da água com a fluência, $N_{H_2O}(F)$, levando em conta a destruição e o *sputtering* da água pelo feixe. A expressão A1.65 prevê um crescimento linear para fluências elevadas, o que é confirmado pelos resultados experimentais mostrados na Fig. 4.23. O coeficiente linear deste aumento, $L_{H_2O}^{ef}$, é chamado de taxa de deposição efetiva, uma vez que retira as perdas referentes à dissociação da água e à sua dessorção. O coeficiente $L_{H_2O}^{ef}$ foi determinado para os feixes em questão e seus valores são apresentados na Tabela 4.5.

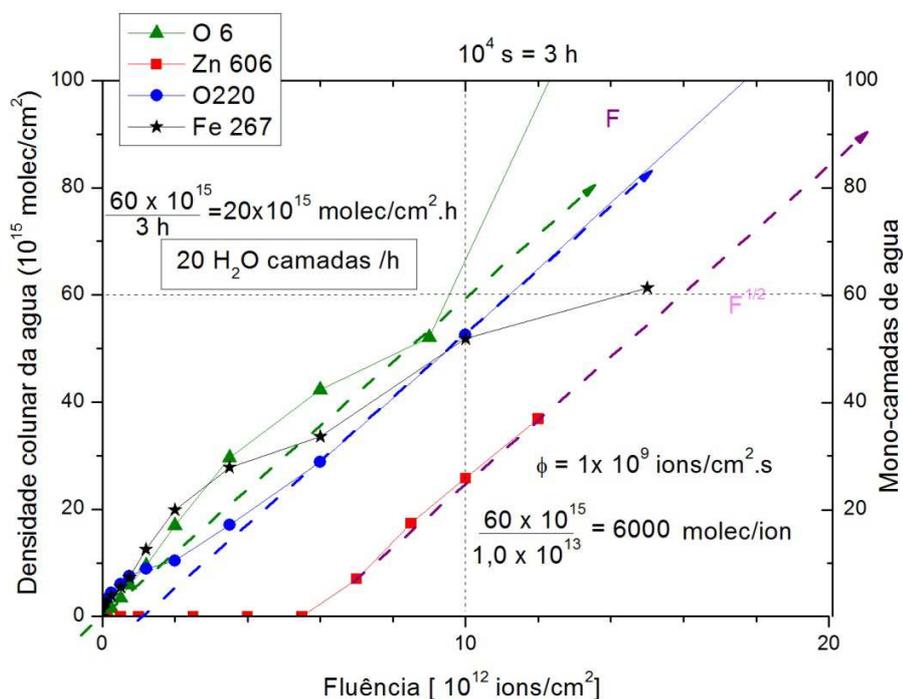


Fig. 4.23a. Evolução da condensação de H_2O sobre a amostra (CH_4 e substrato) monitorada através da banda 3250 cm^{-1} . A densidade colunar é mostrada em função da fluência para os feixes: $^{16}O^{2+}$ 6 MeV, $^{16}O^{7+}$ 220 MeV, $^{56}Fe^{22+}$ 267 MeV, e $^{70}Zn^{26+}$ 606 MeV.

Dos valores apresentados na tabela 4.5 conclui-se que, na inexistência de feixe (quando não há comunicação entre a câmara de análise e a canalização transportadora do feixe), a taxa de deposição da água é uma ordem de grandeza menor (ver Fig. 4.23b). As taxas de deposição parecem estar correlacionadas com o poder de freamento do feixe no material: quanto maior é taxa de energia transferida ao gelo, maior é a temperatura local, maior é o rendimento de dessorção e menor é a

velocidade de crescimento da espessura do gelo.

Tabela 4.5. Taxa de deposição da água modificada pelo *sputtering*. A última linha refere-se ao resultado da Fig. 2.3 [8], onde não havia feixe incidindo no alvo.

Íon	Energia	S_{total}	$L_{H_2O}^{ef}$
	MeV	$10^{-15} \text{ eV/molec.cm}^2$	mono-camadas/hora
$^{16}O^{2+}$	6	$4,9 \times 10^2$	10
$^{16}O^{7+}$	220	$7,6 \times 10$	60
$^{56}Fe^{22+}$	267	$1,1 \times 10^3$	8
$^{70}Zn^{26+}$	606	$1,0 \times 10^3$	7
Sem feixe	Ref [8]	0	0,8

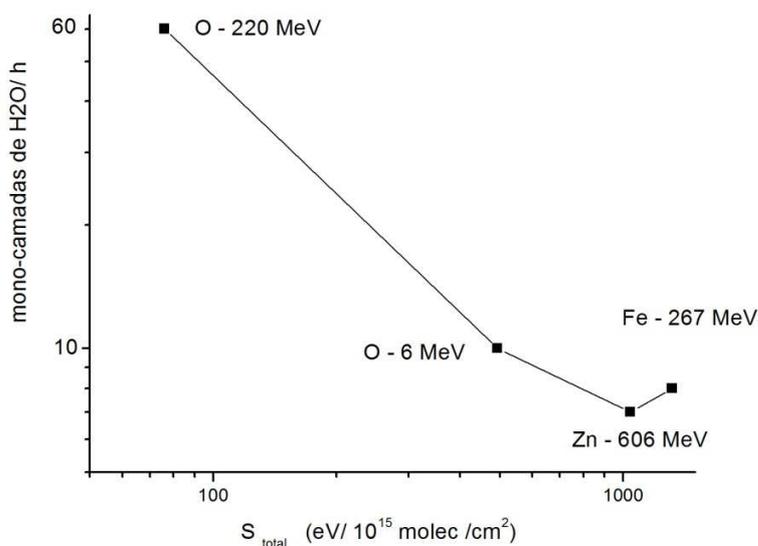


Fig. 4.23b. Taxa de deposição da H_2O sobre a amostra (CH_4 e substrato) monitorada através da banda 3250 cm^{-1} .

4.4

Dissociação e síntese de espécies químicas pela irradiação

O espectro FTIR do gelo metano a 15 K antes da irradiação é apresentado na Fig. 4.24. A Fig. 4.25 mostra como esse espectro modificou-se após 6,5 horas de irradiação com oxigênio de 6 MeV a um fluxo de $\sim 10^9$ [íons/ cm^2s].

As bandas de absorção dos hidrocarbonetos C_nH_m identificados após a

irradiação são listadas nas Tabelas 4.6 e 4.7. Comparando o presente resultado com os de trabalhos anteriores de metano sólido irradiado com fótons [29], com íons de H e He [30 e 31] e com elétrons [32], pode-se concluir que são os mesmos os hidrocarbonetos produzidos. Com feixes de íons pesados, novas bandas da absorção puderam ser observadas e foram atribuídas aos hidrocarbonetos C_3H_m e C_4H_m .

Na Figura 4.25 observam-se as bandas 3250 e 1600 cm^{-1} , prova que a amostra foi contaminada por água. Pequenos picos em 2136 e 2342 cm^{-1} foram identificados como provenientes da absorção de IV por moléculas de CO. As bandas de moléculas deformadas (por terem a simetria quebrada e um dipolo elétrico não nulo) de N_2 em 2325 cm^{-1} e de H_2 em 4140 cm^{-1} não foram observadas em nenhum momento da irradiação.

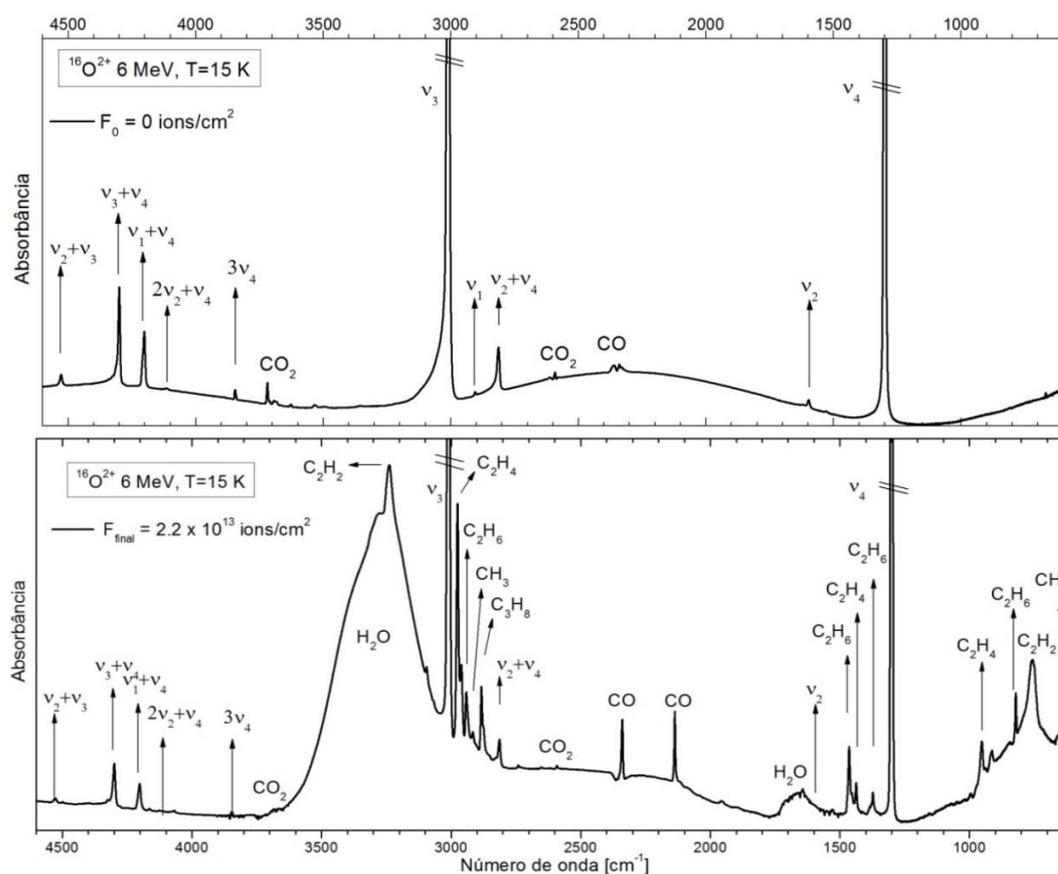


Figura 4.24. Espectro de infravermelho do gelo metano a 15 K, antes da irradiação (acima).

Figura 4.25. Espectro FTIR do gelo metano a 15 K, após irradiação por 17 horas com íons de $^{16}O^{2+}$ de 6 MeV de energia (abaixo).

Tab 4.6. Grupos do tipo CH_3 e C_2H_m identificados por as suas respectivas bandas em diferentes compostos e A -values calculados com a eq 4.4. † será explicado no texto, ‡ fora do campo de observado em número de onda.

Espécie	banda cm^{-1}	vibração	referência	A -value 10^{-18} cm/molec
CH_3 metil	→ 608	ν_2	[32, 33]	25
	3150	ν_3	[32]	0,6
† C_2H_2 acetileno	736	ν_5	[32, 33, 34, 35]	14
	767	ν_5	[35]	20
	3240	ν_3	[35]	12
	3267	ν_3	[32, 33, 34, 35]	5
C_2H_3 vinil	→ 675	ν_7	[32]	3,8
	893	ν_8	[32]	0,13
	995	ν_6	[32]	1,6
C_2H_4 etileno	→ 952	ν_7	[32, 33]	15
	1436	ν_{12}	[32, 33]	3,1
	3067	$\nu_2 + \nu_{12}$	[34]	0,3
	3095	ν_9	[32, 34]	2,2
C_2H_5 etil	‡ 534	ν_9	[36]	9,3
	→ 3115	ν_{10}	[32, 36]	3,1
C_2H_6 etano	→ 821	ν_{12}	[33]	1,9
	1372	ν_6	[33]	0,33
	1464	ν_{11}	[33]	4,5
	2740	$\nu_2 + \nu_6$	[32, 33]	0,2
	2884	ν_5	[32, 33]	3,2
	2915	$\nu_8 + \nu_{11}$	[32, 33]	0,5
	2942	$\nu_8 + \nu_{11}$	[32, 33]	3,5
	2975	ν_{10}	[32, 33]	14,8
	4068	$\Sigma \nu_i$	[36]	0,2
	4164	$\Sigma \nu_i$	[36]	0,16
4326	$\Sigma \nu_i$	[36]	0,096	

Tabela 4.7. Grupos do tipo tipo C_3H_m e C_4H_m identificados por as suas respectivas bandas em diferentes compostos e *A-values* calculados com a eq 4.4 (só para o C_3H_8).

molécula	banda cm^{-1}	vibração	referência	A-value 10^{-18} cm/molec
C_3H_4 aleno	640	-	[37]	
	1386	-	[37]	
	→ 1950	-	[37]	
C_3H_6 propileno	→ 920	-	[37]	
	→ 995	-	[37]	
	1640	-	[37, 39]	
C_3H_8 propano	750	ν_5	[33]	0,7
	1372	ν_3	[33, 37]	15
	→ 2962	ν_1	[33]	15,8
C_4H_6 1-butine	910	-	[37]	
	1026	-	[37]	
	1380	-	[37]	
C_4H_8 1-butene	910	-	[36, 39]	
	993	-	[36]	
	1070	-	[39]	
	1126	-	[39]	
	1470	-	[39]	
	1645	-	[36]	
C_4H_{10} butano	730	-	[36]	
	940	-	[39]	
	970	-	[36]	
	1385	-	[39]	
	2853	-	[36]	

4.4.1

Hidrocarbonetos C_2H_{2n}

Os hidrocarbonetos C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etileno) e C_2H_6 (etano) mostraram ser os mais abundantes e quimicamente estáveis após irradiação com íons pesados.

C_2H_2

As bandas do infravermelho da espécie química C_2H_2 apresentaram mudanças durante o tempo de irradiação Na Figura 4.26.a nota-se que nas primeiras irradiações

a banda ν_3 cresce inicialmente na posição 3267 cm^{-1} ; após algumas irradiações duas bandas aparecem: uma ao lado direito, na posição 3265 cm^{-1} , e outra, larga, na posição 3235 cm^{-1} . A banda 3235 cm^{-1} cresce continuamente enquanto a banda 3267 cm^{-1} decresce.

Os *A-values* para estes dois picos foram obtidos da literatura [33] e [34], porém percebeu-se que geravam um comportamento inconsistente na densidade colunar; a solução foi encontrar um valor médio entre os dois valores da literatura e que fosse coerente com os *A-values* de ν_3 e ν_5 obtidos para misturas de gelos sem irradiação $\text{C}_2\text{H}_2: \text{CH}_4$ [35]. Para a banda na posição 3267 cm^{-1} , propomos o valor 5×10^{-18} [10^{-18} cm/molec] e, para 3235 cm^{-1} , o de 12×10^{-18} [10^{-18} cm/molec] (ver Tabela 4.6). Com estes *A-values* foi possível calcular a densidade colunar da banda ν_3 . Íons íons

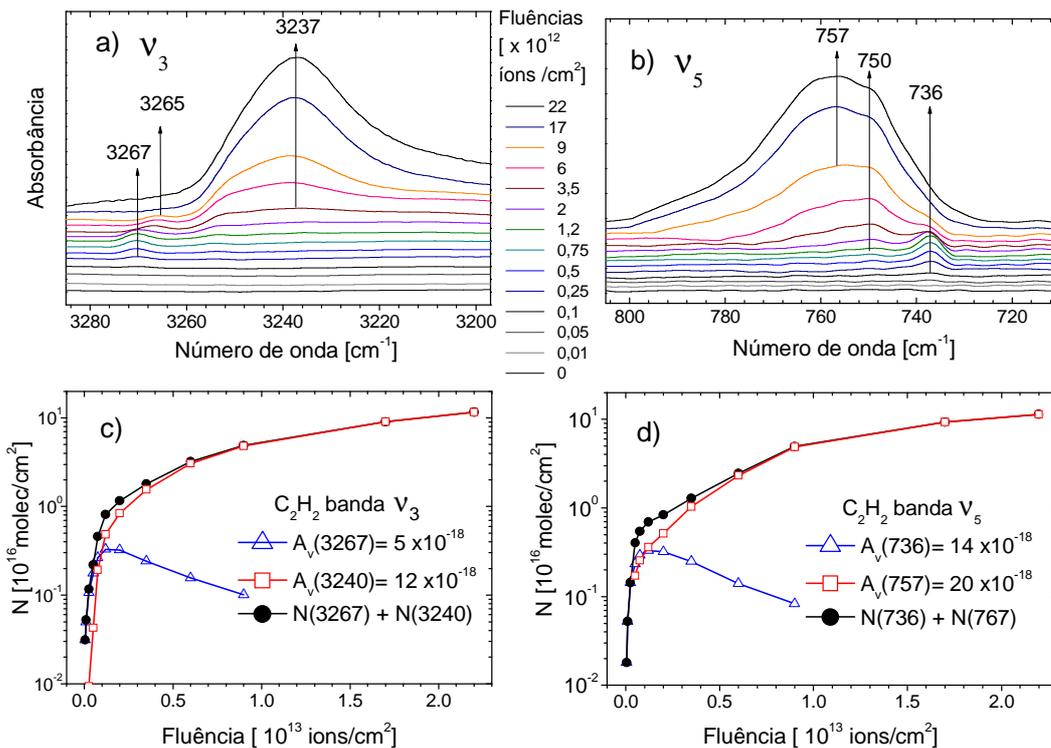


Figura 4.26. Evolução espectroscópica das bandas ν_3 e ν_5 do C_2H_2 : a) a banda ν_3 surge em $\nu = 3267\text{ cm}^{-1}$ e se desloca para 3237 cm^{-1} , b) a banda ν_5 surge em $\nu = 736\text{ cm}^{-1}$ e termina em 757 cm^{-1} , c) e d) densidades colunares das bandas ν_3 e ν_5 , respectivamente.

O mesmo procedimento foi repetido para a banda ν_5 . Observa-se na Figura 4.26b que, após as primeiras irradiações, a banda ν_5 surge na posição 736 cm^{-1} . Pouco

depois, uma banda mais larga torna-se visível na posição 750 cm^{-1} ; ao final da irradiação uma banda domina na posição 757 cm^{-1} . Os *A-values* calculados foram 14×10^{-18} [10^{-18} cm/molec] e 20×10^{-18} [10^{-18} cm/molec] para os números de onda 757 cm^{-1} e 736 cm^{-1} , respectivamente. Note-se que a evolução das densidades colunares mostradas nas Figuras 4.26 c e d são praticamente iguais, coerência que evidencia a correta determinação dos *A-values*.

C_2H_4 e C_2H_6

Amostras de eteno (C_2H_4) e de etano (C_2H_6) puras e virgens foram estudadas à temperatura de 15 K por [37] e [38] respectivamente. Os valores das bandas IR identificadas por eles divergem levemente dos encontrados para as novas bandas que aparecem no gelo metano irradiado [31, 32, 35, 36]. O critério de escolha das bandas representativas mais adequadas para a análise da síntese de hidrocarbonetos foi o mesmo utilizado para monitorar as bandas do CH_4 durante a irradiação: a constância das funções $A_{v,k}(F)$, definidas pela Eq. 4.4. Estas funções foram calculadas para as principais bandas do eteno e do etano e são mostradas respectivamente nas Figuras 4.27a e 4.27b, por não apresentarem superposição com bandas de outras espécies químicas nem serem afetadas pela presença de bandas perto da vibração do pico principal. A banda ν_7 (952 cm^{-1}) foi a escolhida como referência para o C_2H_4 e a banda ν_{12} (821 cm^{-1}) para o C_2H_6 . Na região direita das duas figuras são apresentados os valores médios dos *A-values* para cada banda.

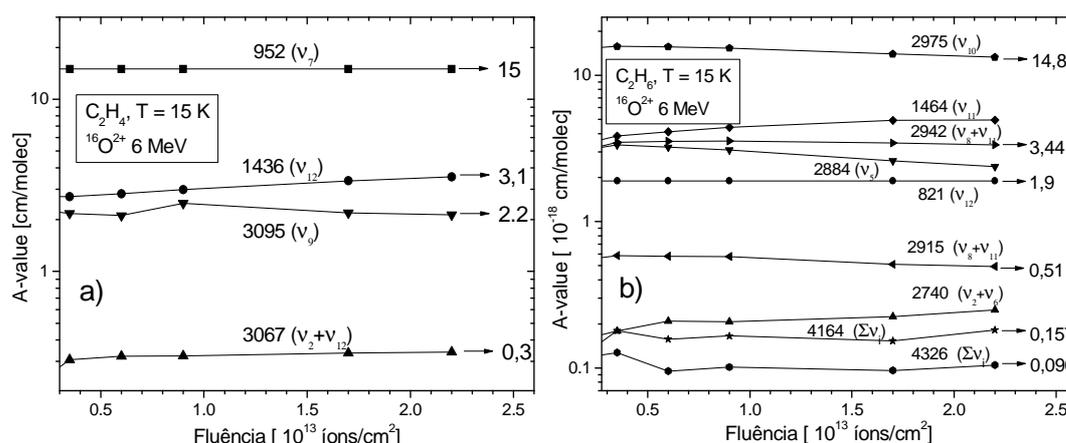


Figura 4.27. *A-values* das principais bandas de: a) C_2H_4 e b) C_2H_6 , no lado direito de cada gráfico estão os *A-values* calculados ($\times 10^{-18}\text{ cm/molec}$).

Seções de choque de formação

No Apêndice I é descrito um formalismo matemático para a análise das seções de choque de destruição e de formação relativas às reações químicas induzidas por feixes energéticos. Os valores obtidos para as seções de choque de destruição já foram apresentados na Tabela 4.4 e os de formação estão na Tabela 4.7. Nos ajustes considerou-se que a densidade colunar do metano decresce segundo a Eq. A1.51 (ou a Eq. 4.5).

Para irradiações com fluência baixa ($F < 10^{12}$ íons/cm²), a função $N_k(F)$ que descreve a evolução da densidade colunar para uma nova espécie química k pode ser escrita como (A1.18, A1.53):

$$N_k(F) = N_0 \frac{\sigma_{f,k}}{\sigma_{d,k} - \sigma_d^{ap}} [\exp(-\sigma_d^{ap} F) - \exp(-\sigma_{d,k} F)] \quad 4.6$$

onde $\sigma_{f,k}$ e $\sigma_{d,k}$ são as seções de choque de formação e de destruição da nova espécie k . Esta equação ajusta bem os dados experimentais das densidades colunares de C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆ (ver Figura 4.28). Observar na Tabela 4.8 que as seções de choque de formação são uma ou duas ordens de grandeza inferiores às de destruição (Tabela 4.4).

Tabela 4.8 Seções de choque de formação, valores expressos em 10⁻¹⁵ cm². Probabilidades de formação $P_k = n_k \sigma_{f,k} / \sigma_{d,CH_4}$. Considera-se $\sigma_{d,CH_4}^{ap} = \sigma_{d,CH_4}$.

íon	CH ₄		CH ₃		C ₂ H ₂		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈		total
	σ_d	σ_f	σ_f/σ_d ×100	$2\sigma_f$	$2\sigma_f/\sigma_d$ ×100	$2\sigma_f$	$2\sigma_f/\sigma_d$ ×100	$2\sigma_f$	$2\sigma_f/\sigma_d$ ×100	$3\sigma_f$	$3\sigma_f/\sigma_d$ ×100	ΣP_k ×100	
¹⁶ O	49	0,89	1,8	9,16	19	3,8	7,7	18	37	2,8	5,7	72	
¹⁶ O	4,0	0,19	4,7	0,36	9,0	0,2	5,0	1,8	45	0,45	11	75	
⁵⁶ Fe	68	0,29	0,43	17,3	25	3,6	5,3	27	40	5,2	7,6	79	
⁷⁰ Zn	72	0,33	0,46	9,8	14	4,2	5,8	40	56	5,4	7,5	84	

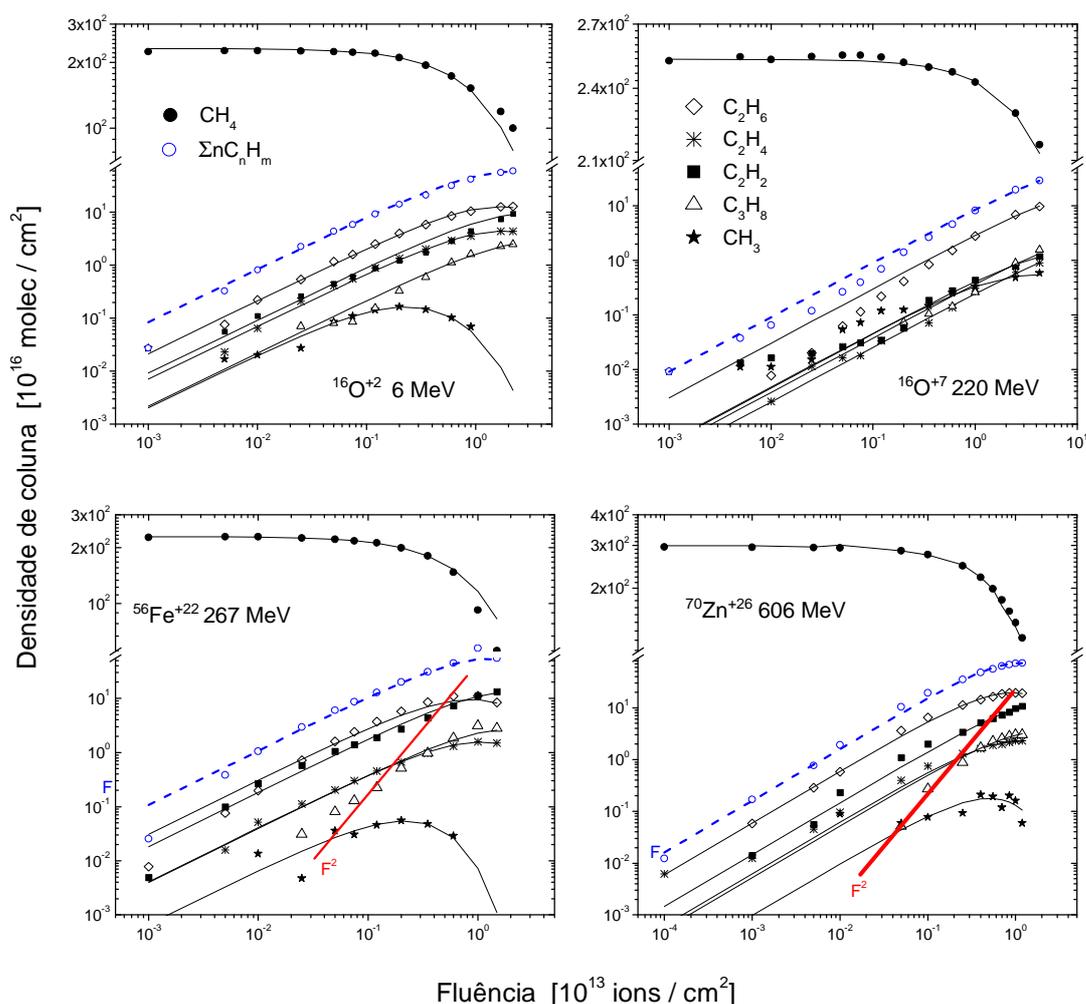


Figura 4.28. Ajustes de todos os hidrocarbonetos com a função dada pela equação 4.6. O somatório $\Sigma n \cdot N(\text{C}_n\text{H}_m)$ representa a soma total da densidade de coluna dos novos produtos. Observa-se o comportamento do C_3H_8 , que mostra ser característico de um subproduto ou molécula neta, que varia com F^2 .

4.4.2

Radicais de Hidrocarbonetos: CH_3 , C_2H_3 e C_2H_5

Nos espectros FTIR foram identificados os seguintes radicais de hidrocarbonetos: CH_3 (em 608 cm^{-1}), C_2H_3 (675 cm^{-1}) e C_2H_5 (3115 cm^{-1}).

O radical metil CH_3 é mostrado na Figura 4.28: como as demais espécies químicas produzidas durante a irradiação, no início a sua densidade colunar aumenta; entretanto ela decresce prematuramente, mostrando um comportamento diferente do das moléculas C_2H_{2n} . Pressupõe-se que o radical CH_3 seja o primeiro produto da

dissociação do CH_4 [32 e 34]. O cenário de que, no início das irradiações, o CH_3 permaneça inerte rodeado de moléculas CH_4 explica o crescimento linear de sua abundância; mas, a alta concentração dos radicais CH_3 os faria reagir rapidamente entre si ou com moléculas de compostos mais reativos do que o metano, sintetizando espécies como C_2H_3 ou C_2H_6 [34]. Desta forma, a sua abundância seria reduzida para fluências mais altas devido ao aumento da abundância desses novos compostos.

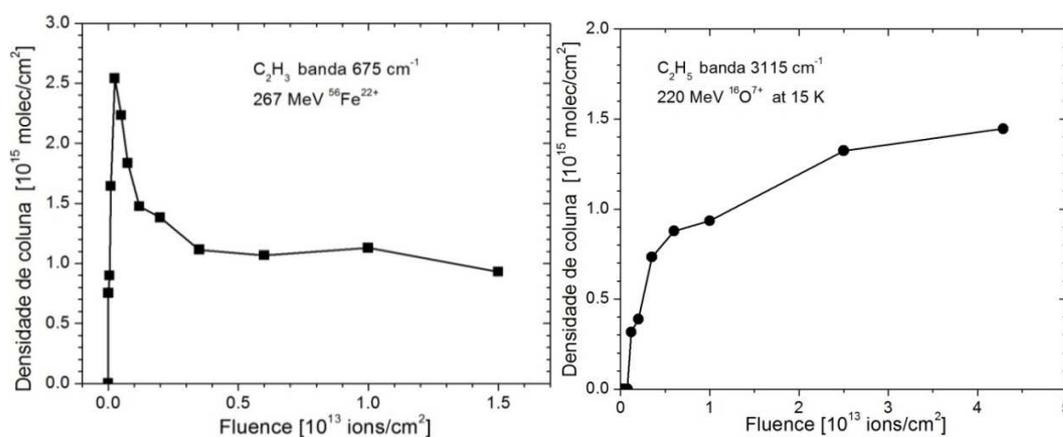


Figura 4.29. Densidade colunar do radical C_2H_3 (675 cm^{-1}) produzido pela interação de $^{56}\text{Fe}^{22+}$ 267 MeV com gelo de metano.

Figura 4.30. Densidade colunar do radical C_2H_5 (3115 cm^{-1}) produzido pela interação de $^{16}\text{O}^{7+}$ 220 MeV com gelo de metano.

Com relação ao C_2H_3 e do e C_2H_5 , as evoluções de suas densidades colunares são apresentadas nas Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente. O radical C_2H_3 tem comportamento similar ao do CH_3 visto na Figura 4.28 e sendo similar a trabalhos anteriores irradiados com elétrons [32], mas sua análise é difícil pelo fato da banda 675 cm^{-1} ter uma intensidade muito baixa. O radical C_2H_5 foi identificado através da banda 3115 cm^{-1} [32], que também é fraca e localizada entre as bandas da água (3250 cm^{-1}) e do metano (3009 cm^{-1}), em uma região de fundo côncavo do espectro IR.

4.4.3

Hidrocarbonetos C_3H_{2n}

As bandas de absorção IR dos hidrocarbonetos com três carbonos são visíveis nos espectros FTIR para fluências $F > 10^{11}$ [íons/cm²]. Foram observadas as bandas

do aleno, C_3H_4 , do propileno, C_3H_6 , e do propano, C_3H_8 . Na Tabela 4.7 estão listadas as principais bandas atribuídas a estes compostos:

C_3H_4

Foram observadas bandas nos números de onda centrados em 640, 1386 e 1950 cm^{-1} [37]: a banda em 640 cm^{-1} é muito fraca e, em algumas experiências, ficou no nível do ruído; a banda 1386 cm^{-1} coincide com a posição de outros hidrocarbonetos [39]. Para C_3H_6 são atribuídas bandas de absorção nos números de onda 920, 995 e 1640 cm^{-1} [37], sendo a banda centrada em 1640 cm^{-1} [37 e 39] a mais confiável para a sua identificação.

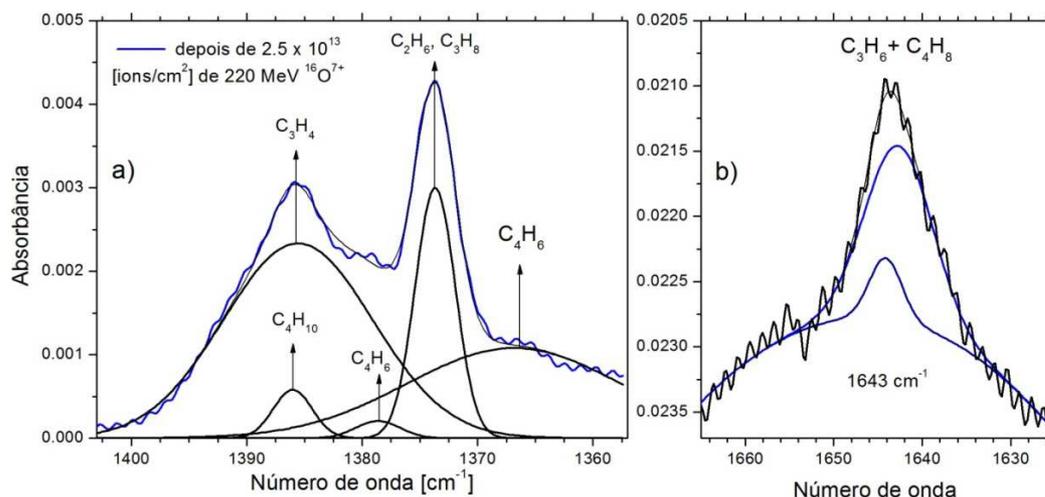


Figura 4.31. Decomposição dos picos: a) entre os números de onda 1350 e 1400 cm^{-1} , b) o pico 1640 cm^{-1} do espectro FTIR adquirido após o gelo metano ser irradiado com feixe $^{16}\text{O}^{7+}$ 220 MeV.

C_3H_8

Esta molécula foi relativamente fácil de ser identificada através da banda 2962 cm^{-1} [33]. Na Figura 4.28 nota-se que a sua densidade colunar não segue o mesmo comportamento dos hidrocarbonetos C_2H_{2n} , os quais apresentam um comportamento típico de um produto primário do CH_4 . A evolução de $N(F)$ do C_3H_8 é compatível com a de um neto do CH_4 [32], que poderia ser o resultado de uma reação química entre o CH_4 e uma molécula de C_2H_{2n} .

C_3H_6

Na Figura 4.31a é mostrado a decomposição de um segmento do espectro

FTIR do metano onde aparecem várias contribuições das bandas de hidrocarbonetos. Observa-se que foi possível separar a contribuição da banda 1386 cm^{-1} do C_3H_4 de outra muito próxima, a banda 1385 cm^{-1} do C_4H_{10} . Uma pequena contribuição da banda do C_4H_6 foi identificada na posição 1380 cm^{-1} . Na Figura 31b observa-se o pico 1640 cm^{-1} [37] junto com o a contribuição do C_4H_8 . A Figura 4.32 apresenta três bandas de absorção do C_3H_6 , sendo a banda 925 cm^{-1} pouco intensa.

C_3H_4

Centrada no número de onda 1372 cm^{-1} há uma banda que pode ter contribuições tanto de C_3H_8 como de C_2H_6 . Por último, atribui-se ao C_4H_6 a banda larga observada no número de onda 1365 cm^{-1} .

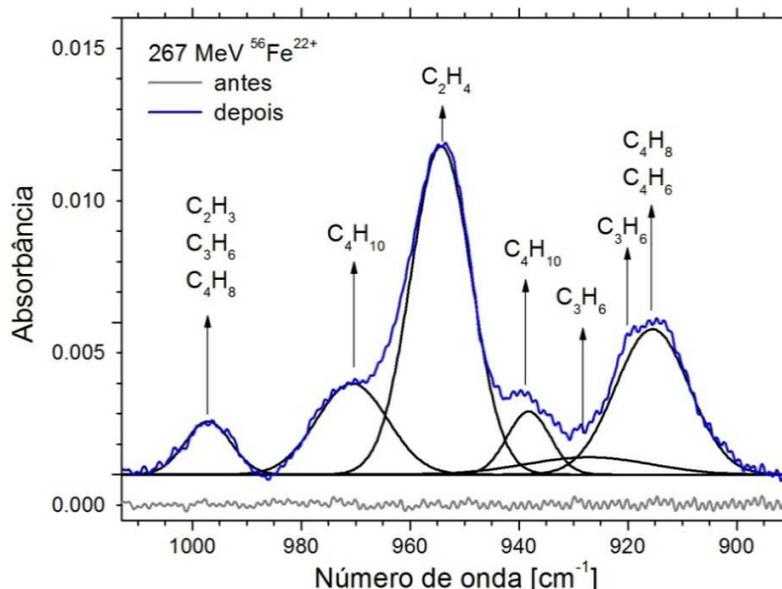


Figura 4.32. Decomposição dos picos entre os números de onda 890 e 1010 cm^{-1} do espectro FTIR adquirido após o gelo metano ser irradiado pelo feixe $^{56}\text{Fe}^{22+}$ 267 MeV .

4.4.4

Hidrocarbonetos complexos C_4H_{2n}

As bandas de absorção dos hidrocarbonetos do tipo C_4H_{2n} : 1-butino (etilacetileno) C_4H_6 , 1-buteno C_4H_8 e butano C_4H_{10} só são observadas para fluências relativamente altas, da ordem de $F = 10^{12}$ [íons/ cm^2] ou superiores. Na Tabela 4.7 estão listadas as principais bandas destes hidrocarbonetos.

C₄H₆ (etilacetileno)

Esse composto foi identificado através de três bandas em : 910, 1026 e 1380 cm^{-1} . Na Fig. 4.32 observa-se que a banda em 910 cm^{-1} tem contribuição da molécula C₄H₈. A banda 1380 cm^{-1} pode ser vista com dificuldades no espectro da Fig. 4.31 por ser muito fraca e cercada por picos mais intensos.

C₄H₈ (1-buteno)

A presença desse composto foi identificada pela banda em 1645 cm^{-1} [36] observado na Figura 31.b, e o resto das bandas conforme mostrado nas Figuras 4.31.b e 4.32.

C₄H₁₀

Uma das bandas atribuída a C₄H₁₀ encontra-se centrada em 1385 cm^{-1} , como exibido na Fig. 4.31a. Na Figura 4.32 é mostrada a decomposição das bandas em 940 e 970 cm^{-1} , e por último são exibidas na Figura 4.33 as bandas também atribuídas a C₄H₁₀ em 2853 e 2875 cm^{-1} ; a banda 2853 cm^{-1} pode ter uma contribuição da banda do H₂O₂.

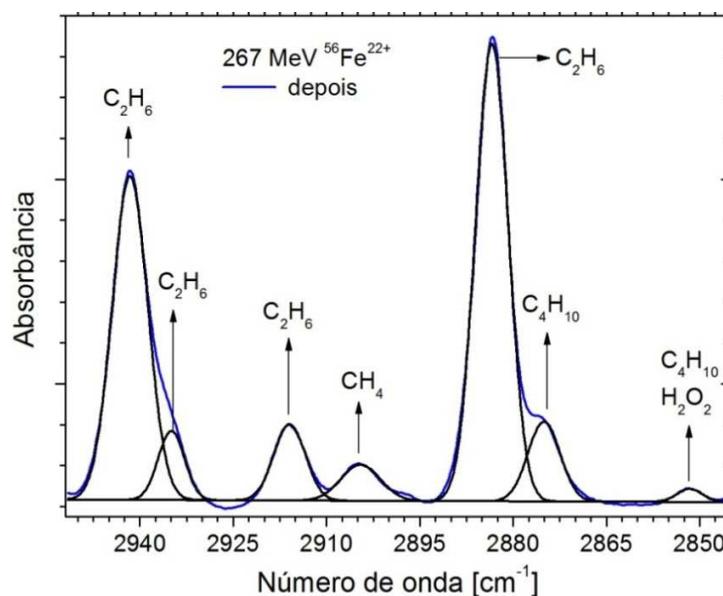


Figura 4.33. Decomposição no espectro FTIR dos picos entre os números de onda 2845 e 2950 cm^{-1} do gelo metano após irradiação por feixe de $^{56}\text{Fe}^{22+}$ 267 MeV.

4.4.5

Compostos formados a partir de contaminantes

Algumas espécies químicas depositam-se sobre o CH₄ e na parte posterior do substrato. Em pequenas concentrações, elas podem também ser depositadas junto com o CH₄ durante a deposição deste. Os contaminantes mais abundantes são provenientes do ar atmosférico:

H₂O

As bandas da água são largas em comparação com as bandas do metano. Entre as bandas identificadas da água as 1600 e 3250 cm⁻¹ são as mais evidentes. O principal composto formado pela radiólise da água é o H₂O₂, que pode se manifestar na posição 2853 cm⁻¹ [8], banda que também corresponde ao composto C₄H₁₀.

CO e CO₂

A molécula CO₂ pode ser identificada na banda 2341 cm⁻¹ e nos pequenos picos em 3602 e 3710 cm⁻¹ [8]. O CO é identificado na banda 2140 cm⁻¹. Estas moléculas se transformam entre si, pois a irradiação de gelos puros de uma ou de outra espécie química gera ambas como produto principal.

O₂ e N₂

O nitrogênio e oxigênio foram reportados nas posições em 1657 cm⁻¹ [41] e 1549 cm⁻¹ [42], respectivamente. Porém não foram vistos nas nossas medidas.

Moléculas híbridas CO + CO₂ + H₂O + O₂ + N₂ + CH₄

Há relatos na literatura de novas bandas obtidas a partir de misturas de diferentes espécies moleculares com metano [41]. As misturas e o composto produzido mais abundantemente foram:

- CO + CH₄; que geraram picos em 1380 e em 1127 cm⁻¹ [provavelmente H₂CCO (*cetena*)]; em 2026 cm⁻¹ (HCCO); e em 2489, 1859 e 1090 cm⁻¹ [HCO (*formil radical*)].
- CH₄ + H₂O; que geraram as moléculas CH₃OH (1126 cm⁻¹), C₂H₅OH (1088 cm⁻¹) [43], CO e CO₂ [29]. Estas moléculas também podem ser sintetizadas a partir da mistura de H₂O com C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ [44].
- CH₄ + N₂; nenhum dos produtos H_xC_yN_z foram vistos nas bandas propostas

por [41]

- $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}$; nenhum dos produtos $\text{H}_x\text{C}_y\text{O}_z\text{N}_w$ foram vistos nas bandas propostas por [41].

4.4.6

Hidrogênio

Iniciada a irradiação, verificou-se que a razão entre o número de átomos de hidrogênio (H) e de carbono (C) nas moléculas orgânicas da amostra, inicialmente igual a 4, decresce continuamente por que o hidrogênio molecular (H_2) é formado na matriz do gelo [42, 46 e 47]. A Fig. 4.34a mostra a densidade de coluna do H_2 calculada a partir dos hidrocarbonetos produzidos C_nH_m ($m/n < 4$) e na Figura 4.3b é mostrada a evolução da razão H/C obtida pelos quatro feixes utilizados.

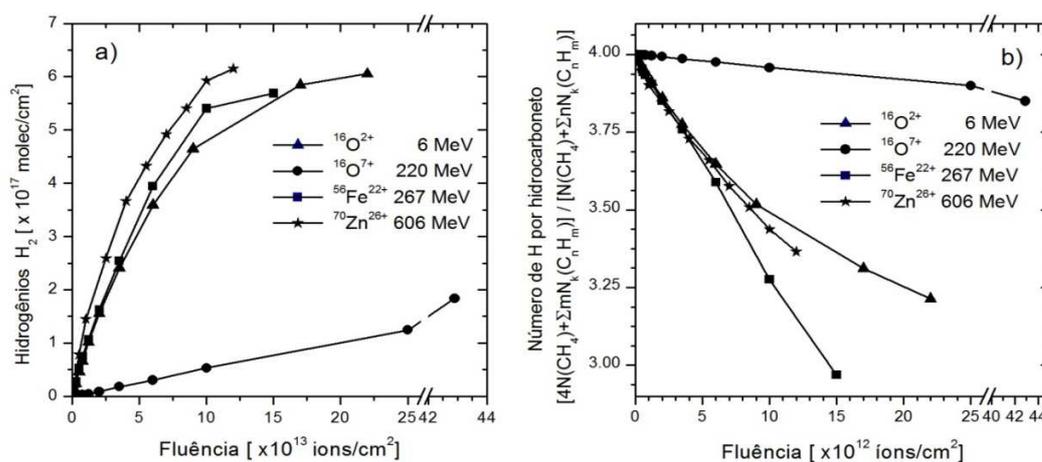


Figura 4.34. a) Densidade de coluna do H_2 , b) dependência de H/C, razão entre os números de átomos de hidrogênios e de carbonos nas moléculas orgânicas da amostra, com a fluência.

A diminuição da razão H/C relativa a todos os hidrocarbonetos presentes na amostra é uma consequência direta da síntese de hidrocarbonetos C_nH_m pela irradiação [45]. Em particular, os alcanos abertos (alifáticos) possuem estequiometria $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, o que lhes dá uma razão $\text{H/C} = m/n = 2 + 2/n$, quantidade que decresce a medida que n cresce. A evolução de H/C com a fluência informa sobre as taxas de: i) síntese de moléculas orgânicas, ii) grafitação (formação de agregados C_n), iii) produção de hidrogênio livre no gelo.

O hidrogênio atômico liberado da ligação com o carbono pela passagem do projétil difunde-se no sólido formando eventualmente H_2 ; esta molécula pode permanecer aprisionada no gelo a 15 K sem se solidificar (sua temperatura de condensação é 4 K) ou sofrer dessorção se chegar à superfície [46 e 47].

A conservação do número de átomos de hidrogênio em cada processo de transformação do CH_4 nos filhos C_nH_m obriga que:

$$nCH_4 \rightarrow C_nH_m + (4n - m)H \quad 4.8$$

Definindo a densidade colunar da espécie química k formada como $N_k(C_nH_m)$, a densidade colunar de hidrogênio liberado durante a formação dos diferentes hidrocarbonetos é (ver no Apêndice III.2 a demonstração desta equação):

$$N(H) = \sum_k (4n - m) N_k(C_nH_m) \quad 4.9$$

No interior do traço nuclear ainda aquecido, o hidrogênio atômico pode reagir quimicamente com outro hidrogênio atômico formando o H_2 . A densidade colunar da molécula H_2 observada na Figura 4.34.a é a metade da do átomo: $N(H_2) = \frac{1}{2} N(H)$. Derivando a expressão 4.9 em relação à fluência e lembrando que $dN/dF = \sigma N_0$, mostra-se prontamente que:

$$\sigma_{f,H_2} = \sum_k (2n - m/2) \sigma_{f,k} \quad 4.10$$

No capítulo 5, os resultados obtidos para $\sigma_{f,k}$ através desta expressão serão usados para estudar a dependência de σ_{f,H_2} com o poder de freamento dos projéteis no CH_4 .

4.5

Sputtering do gelo medido com FTIR

Desde o começo da irradiação ocorre uma contínua dessorção das camadas mais externas do gelo CH_4 . Esta dessorção é possivelmente diminuída pela continua condensação de água na superfície da amostra. Entre as considerações para calcular o rendimento de dessorção do gelo CH_4 se considerou que:

- o efeito “subidinha” só ocorre no começo da irradiação $F < 10^{12}$ íons/cm²;
- o rendimento de dessorção Y_0 é constante para $F < 10^{13}$ íons/cm²;

- c) a condensação da água impossibilita a dessorção do gelo para fluências $F > 10^{13}$ íons/cm².

Para fluências entre $10^{11} < F < 10^{13}$ íons/cm² a conservação de massa se define como:

$$N_0 = N(F) + \sum n_k N_k(F) + N_Y(F) \quad 4.11$$

Nesta expressão N_0 o número de moléculas antes da irradiação, $N(F)$ o número de moléculas do metano durante a irradiação, $n_k N_k(F)$ o número de moléculas do metano que foram sintetizadas para formar uma nova molécula $N_k(F)$ (onde n_k é o número de carbonos que contém o produto k) e, finalmente, a função de dessorção $N_Y(F)$ que inclui o metano e qualquer outra molécula filha. A função $N_Y(F)$ pode ser expressa por $N_Y(F) = Y_0 F$, onde Y_0 é o número de moléculas dessorvidas por íon. Para qualquer fluência, o número de moléculas que estão no gelo, é dado por, $N(F) + \sum n_k N_k(F)$, assim:

$$\eta(F) = \frac{N(F) + \sum n_k N_k(F)}{N_0} = 1 - \frac{Y_0 F}{N_0} \quad 4.12$$

onde $\eta(F)$ é a concentração de todas as moléculas durante a irradiação com respeito ao valor inicial de moléculas N_0 ; $\eta(F)$ varia de 1, em $F = 0$, para 0 quando o gelo todo seja dessorvido totalmente do substrato, em $F_f \sim N_0 / Y_0$. Na Figura 4.34.1 se mostra os efeitos do *sputtering* descrito por $\eta(F)$ no número total de moléculas em função da fluência. Este método para calcular a dessorção funciona somente para $F < 10^{13}$ íons/cm², quando a condensação da água ainda não muito espessa. Na Tabela 4.9 os resultados obtidos são apresentados:

Tabela 4.9. Rendimentos de dessorção medidos com FTIR.

Ion	Energia MeV	Y_0 10 ³ molec/íon
¹⁶ O ²⁺	6	27,3
¹⁶ O ²⁺	220	1,5
⁵⁶ Fe ²²⁺	267	90,4
⁷⁰ Zn ²⁶⁺	606	124,4

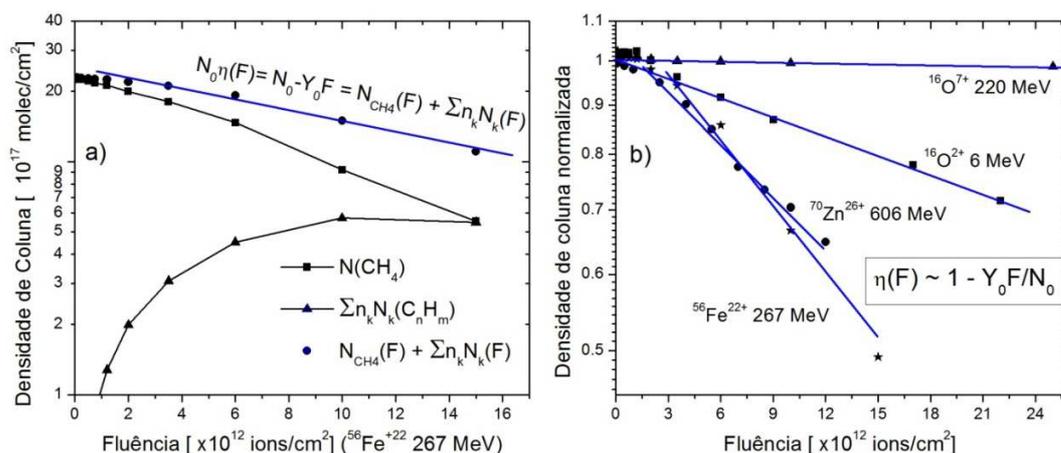


Figura 4.34.1 Evolução do número total de moléculas no gelo: a) soma total das moléculas irradiadas com Fe, b) ilustração da função $\eta(F)$ para todos os feixes.

4.6

Análise PDMS

A substância metano é amplamente estudada por ser a precursora mais simples de hidrocarbonetos complexos, obtidos através das sínteses induzidas pelas irradiações de elétrons, de fótons e de íons. Por essa razão, é importante compreender os processos de dessorção de CH_4 neutro e iônico produzidos na superfície de um gelo sob irradiação. Mais ainda, a determinação da massa dos íons dessorvidos por impactos em sítios virgens identifica diretamente quais são as primeiras espécies químicas formadas na radiólise por um único projétil.

Entre os primeiros trabalhos sobre a dessorção induzida de moléculas neutras encontra-se o de de Vries *et al.* [48], com feixe de prótons, e o de Calcagno *et al.* com feixe de elétrons [49]. O estudo da dessorção de agregados (*clusters*) foi realizado por de Vries [50] em gelo metano irradiado com prótons e com elétrons. Uma análise mais completa sobre moléculas neutras dessorvidas de CH_4 sólido por bombardeio de diferentes tipos de íons com diferentes energias, foi feita por Pedrys [51], que detectou a formação de moléculas C_nH_m com até cinco carbonos. Trabalhos dirigidos à astrofísica foram então feitos com feixes de H e He [52, 53 e 54].

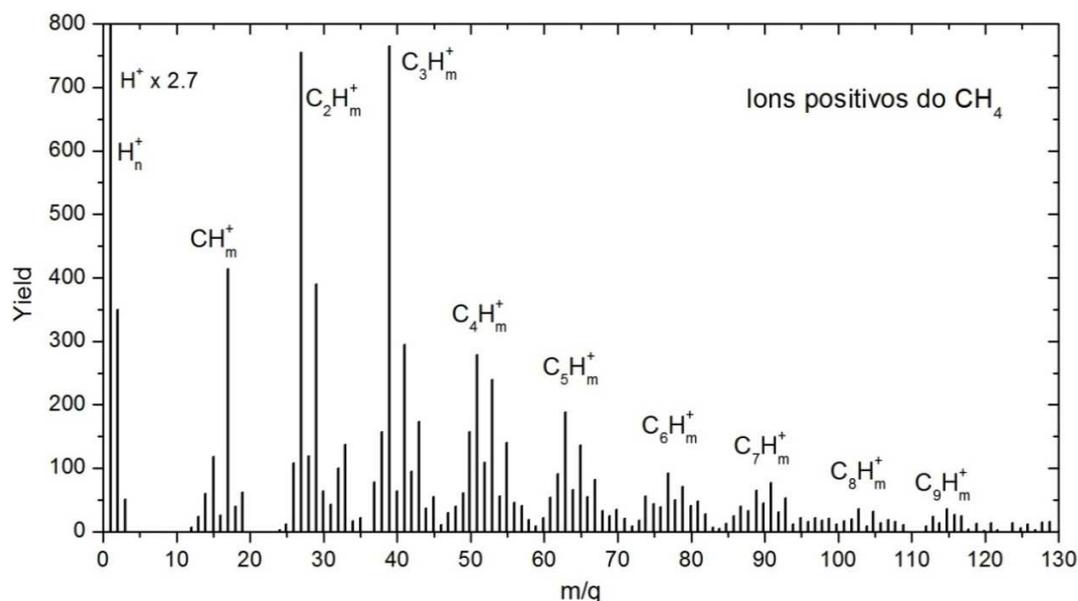


Figura 4.35. Espectro de massa ^{252}Cf -PDMS de íons positivos do gelo metano, após 40 minutos de aquisição de dados. O número de contagens no eixo y (*Yield*) e a relação de massa com a carga (m/q) de cada íon desorvido no eixo x.

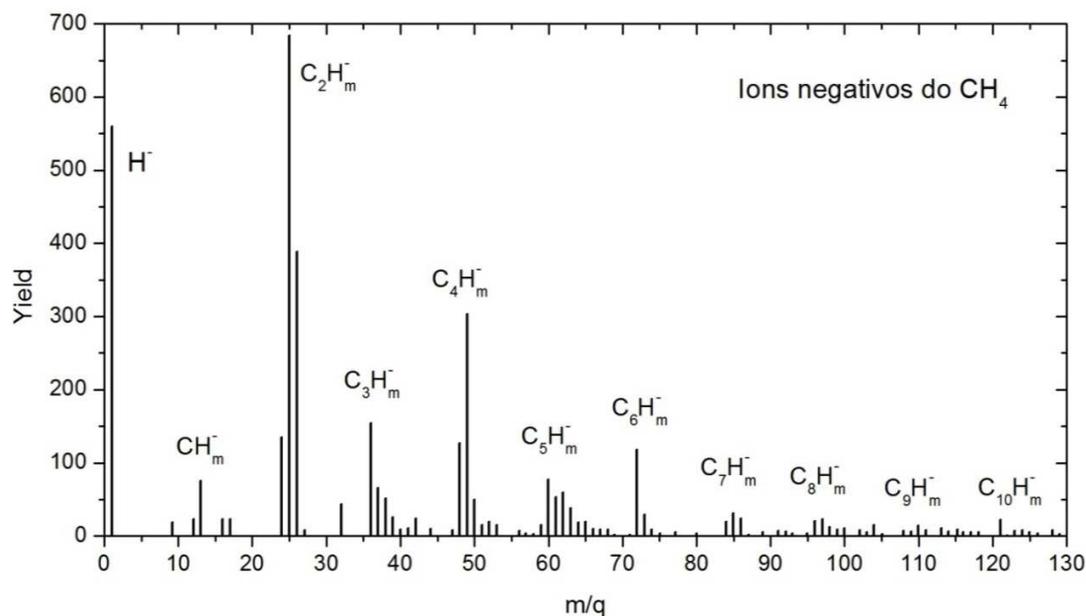


Figura 4.36. Espectro de massa ^{252}Cf -PDMS de íons negativos do gelo metano após 40 minutos de aquisição de dados.

Nas presentes em uma medidas de PDMS, a amostra irradiada por 40 minutos recebeu $\sim 2 \times 10^5$ impactos durante a aquisição do espectro de íons positivos ou de íons negativos. Estes números de impactos são extremamente baixos comparados ao

número de moléculas de CH₄ na superfície da amostra ($\sim 10^{15}$ molec/cm²): logo, cada impacto deve ocorrer em um sítio virgem do gelo. Com efeito, sendo a área da seção reta do traço da ordem de 100 nm², a área da superfície processada é $\sim 3 \times 10^5 \times 100 = 3 \times 10^7$ nm², valor desprezível face à área da amostra que é de ~ 1 cm² = 10^{14} nm².

Os fragmentos de fissão (FF) do elemento radioativo ²⁵²Cf, por serem íons rápidos com estado de carga elevado, ao colidirem com a superfície do gelo metano, geram a emissão de elétrons secundários e induzem a dessorção de grande quantidade de cátions e ânions, átomos, moléculas e também de agregados iônicos e neutros. Nas Figuras 4.35 e 4.36 são apresentados espectros PDMS de íons positivos e de íons negativos, respectivamente. A Tabela 4.9 lista as espécies iônicas observadas dos hidrocarbonetos C_nH_m^{+/-}, ordenadas pelo número n de átomos de carbono; os valores de m nos íons observados variam de zero até o valor máximo indicado.

Tabela 4.9. Íon positivos e íons negativos identificados após 40 minutos de irradiação do gelo metano por FF-²⁵²Cf.

íon positivo	m máximo	íon negativo	m máximo
H _m ⁺	3	H ⁻	1
CH _m ⁺	4	CH _m ⁻	2
C ₂ H _m ⁺	6	C ₂ H _m ⁻	3
C ₃ H _m ⁺	8	C ₃ H _m ⁻	7
C ₄ H _m ⁺	10	C ₄ H _m ⁻	5
C ₅ H _m ⁺	11	C ₅ H _m ⁻	9
C ₆ H _m ⁺	11	C ₆ H _m ⁻	3
C ₇ H _m ⁺	11	C ₇ H _m ⁻	3
C ₈ H _m ⁺	11	C ₈ H _m ⁻	9
C ₉ H _m ⁺	11	C ₉ H _m ⁻	9
C ₁₀ H _m ⁺	11	C ₁₀ H _m ⁻	5

A partir da inspeção da Tabela 4.9, observa-se que a estabilidade dos íons negativos ricos em hidrogênio é muito menor do que a dos íons positivos. Como regra geral, para um dado n, a abundância dos íons negativos decresce com m, enquanto a dos positivos é máxima para valores intermediários de m.

Uma tabela com a massa e rendimento de dessorção relativos a cada espécie

iônica dessorvida em um espectro PDMS típico de metano encontra-se no Apêndice IV. O número de contagens, dividido pelo número de eventos (impactos de FF) define o rendimento de dessorção. Não foram aplicadas as correções de eficiência de detecção de íons secundários, estimadas em cerca de 50% [7 e 19]. Tampouco foram aplicadas correções nos pulsos *start*, superestimados devido aos impactos de partículas alfa na amostra que induzem dessorção iônica com rendimento muito menor que o dos FF. Ambas as correções vão no sentido de aumentar o rendimento de dessorção iônica.

4.6.1.

Dessorção Iônica

O impacto de um projétil iônico rápido no alvo gera a emissão de elétrons secundários, tornando o traço nuclear eletricamente positivo. Os íons positivos dessorvidos são acelerados para fora do alvo pela repulsão coulombiana do traço nuclear [55], enquanto que os íons negativos ejetados são desacelerados. Isto explica a grande diferença existente entre as energias cinéticas dos íons positivos em comparação com as dos íons negativos, quando estes já se encontram livres e distantes do traço carregado [48 e 50]. Também justifica a assimetria entre os rendimentos de dessorção entre íons positivos e negativos [55].

Nas medidas correspondentes às Figuras 4.35 e 4.36, a razão encontrada entre o número total de íons positivos e o de íons negativos foi de 2,7; isto mostra que efetivamente os íons positivos são mais facilmente formados do que os negativos e que são mais estáveis que estes. Além do argumento do traço positivo, uma justificativa para este resultado é o fato de, em colisões no plasma gerado na região do impacto, a seção de choque de perda de elétrons dos ânions ser maior que a de captura eletrônica pelos cátions.

4.6.1.1

Íons Positivos

Grupo H_m^+

No espectro de massa de íons positivos, o grupo de íons mais leve é o do hidrogênio H_m^+ ($m \leq 3$), cujo rendimento de dessorção iônica exhibe o decaimento exponencial mostrado na Figura 4.37. O íon H^+ é facilmente formado em reações do tipo $CH_4^* \rightarrow CH_3^- + H^+$ ou $CH_4^* \rightarrow CH_4^+ + e^- \rightarrow CH_3 + H^+ + e^-$, logo após a passagem do projétil. Se a excitação eletrônica ocorrer nas camadas superficiais do gelo CH_4 , os íons dessorvem em tempos da ordem de 10 ps [7]. A formação dos íons H_2^+ provém do encontro de hidrogênios liberados pelas moléculas de CH_4 muito excitadas. A criação do íon H_3^+ acontece por várias reações entre H^- , H , H^+ e H_2^+ , sendo a reação final $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ [55]. Esta situação é similar à produção das mesmas espécies em outros materiais orgânicos ou inorgânicos [57].

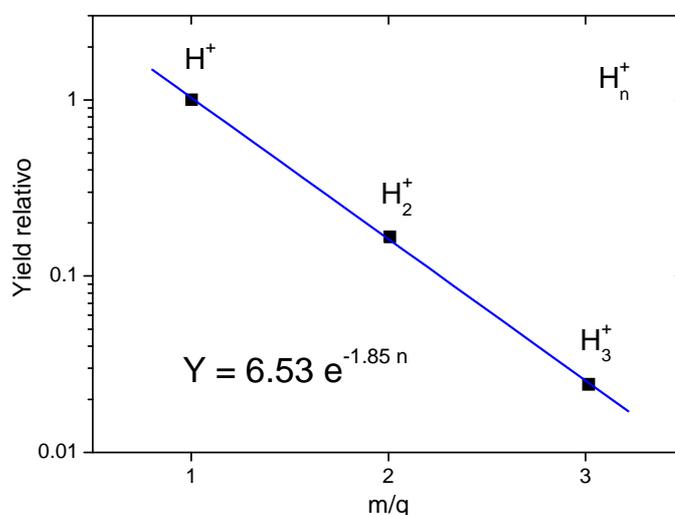


Figura 4.37. Rendimento relativo das contagens do grupo H_m^+ , normalizado em $m=1$.

Grupos $C_nH_m^+$

A variação dos rendimentos de dessorção iônica em função do número n de carbonos, mantido m fixo ($m < 5$) nos grupos $C_nH_m^+$, é mostrada na Figura 4.38.

Para valores de $m < 3$, as séries $C_nH_m^+$ exibem rendimentos baixos em comparação aos de $m = 3$. Para valores $m \geq 3$, os rendimentos das séries $C_nH_m^+$ têm

um decrescimento exponencial a medida que n aumenta. Este é um comportamento bastante comum na emissão de íons secundários de muitos gelos e isolantes.

Mais interessante, no caso do metano e outros hidrocarbonetos, é fazer uma análise em função da quantidade de hidrogênios por molécula. A Figura 4.39 mostra o comportamento dos rendimentos de dessorção iônica dos grupos $C_nH_m^+$ em função do número de hidrogênios de cada grupo de n carbonos. A característica oscilante é notável, com os rendimentos maiores correspondendo a um número ímpar de hidrogênio, enquanto os menores contêm m par. Esta correlação da abundância dos íons elétron ímpar (chamados íons radicais) e dos íons elétron par com a estabilidade do íon molecular durante sua formação e ejeção é conhecida há muito tempo em espectrometria de massa [58 e 59].

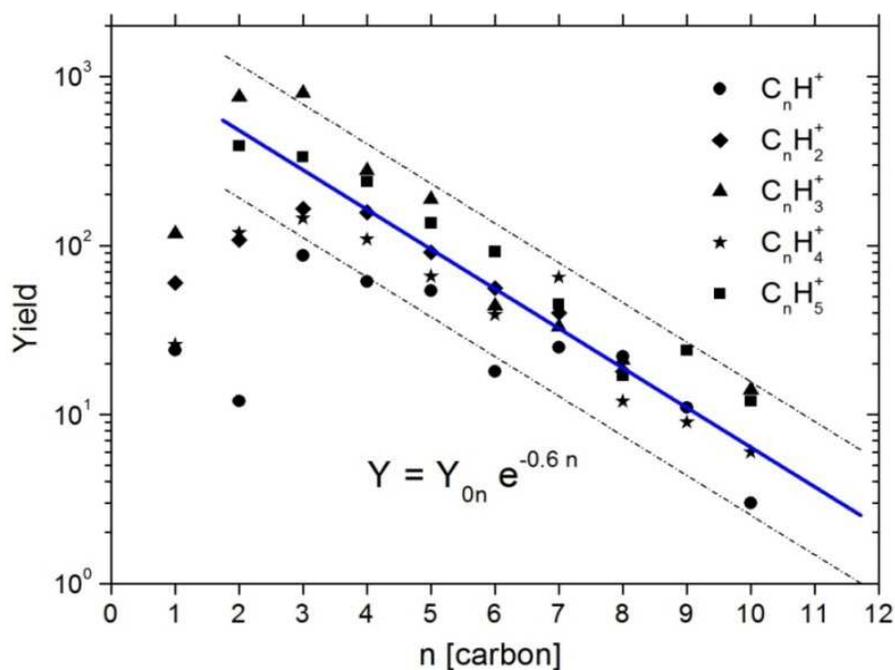


Figura 4.38. Contagens dos íons positivos em função do número de carbonos n .

Uma maneira de classificar os íons moleculares por sua estabilidade é discutida a seguir. Os íons com número ímpar de hidrogênio, isto é com números par de elétrons, são grupos cuja estrutura molecular pode ser escrita como: CHC_n^+ , $CH_3C_n^+$, $C_2H_5C_n^+$, $C_3H_7C_n^+$, $C_4H_9C_n^+$ e $C_5H_{11}C_n^+$. Observa-se que estes íons são formados por um radical (CH, CH_3 , C_2H_5 , etc) ligado a um agregado de carbono C_n . Os rendimentos da série $CH_3C_n^+$ são muito maiores do que os do grupo CHC_n^+ , e os

rendimentos das séries restantes diminuem gradualmente com o número de átomos de hidrogênio contidos em cada cátion hidrocarboneto.

Os íons das séries C_n^+ , $C_nH_2^+$, $C_nH_4^+$, $C_nH_6^+$, $C_nH_8^+$, $C_nH_{10}^+$ e $C_nH_{12}^+$ contêm um número par de hidrogênio e um número ímpar de elétrons nota-se que os rendimentos destes grupos são bem menores em relação a cada grupo $C_nH_m^+$, como mostrado na Figura 4.39.

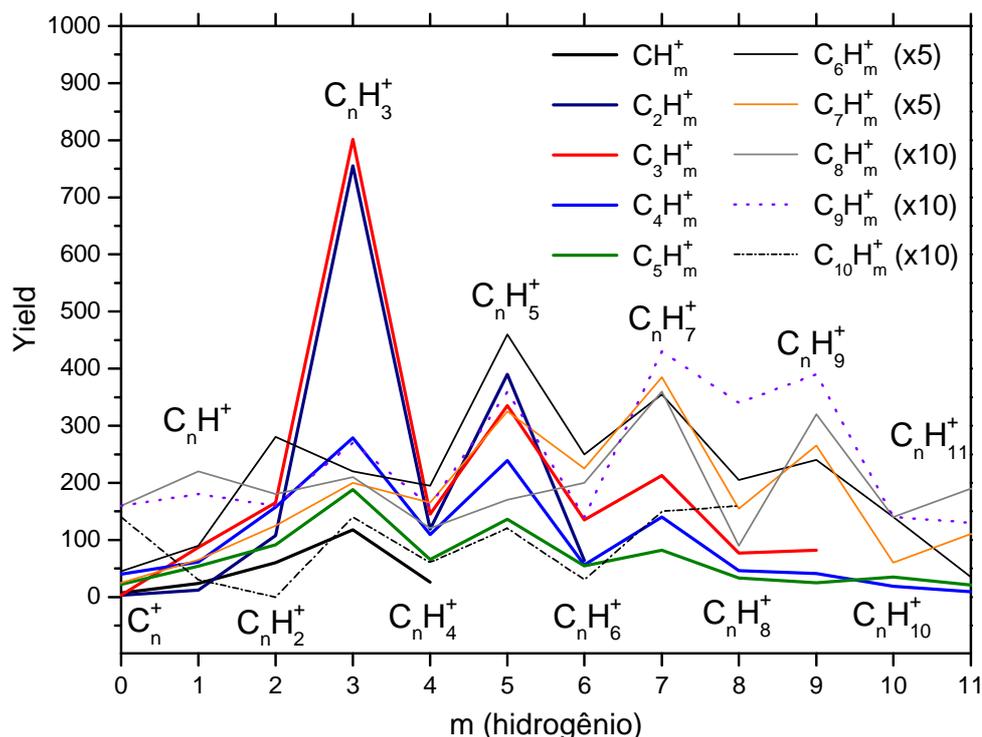
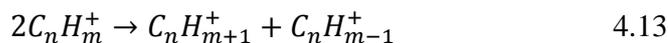


Figura 4.39. Rendimentos de desorção iônica das séries $C_nH_m^+$ expressos em função do número de hidrogênio, m . Os picos maiores correspondem a números ímpar de átomos de hidrogênio.

A causa da variação do rendimento de desorção está relacionada, pelo menos parcialmente, com a energia de ligação dos íons ΔE_b [60]. Para a análise de estabilidade de uma série de agregados é conveniente considerar transformações químicas com os dois membros mais próximos de cada elemento da série:



A energia de ligação $E_b(m)$ do membro m é definida como [60]:

$$\Delta E_b = E(C_nH_{m+1}^+) + E(C_nH_{m-1}^+) - 2E(C_nH_m^+) \quad 4.14$$

sendo $E(C_n H_m^+)$ a energia eletrônica do agregado iônico (n,m) correlacionada à energia do ponto vibracional em zero [58 e 60].

Note que, com esta definição, ΔE_b é a energia liberada ou consumida para uma reação entre um agregado $C_n H_m$ e seus dois agregados vizinhos, um de massa maior e o outro de massa menor. A espécie mais estável apresenta ΔE_b positivo, porque requer energia para que se quebre; já uma espécie menos estável apresenta ΔE_b negativo, porque libera energia para o ambiente, indicando um processo de quebra mais favorável. Desta forma, esta definição indica uma tendência de transformação e não quantifica em termos absolutos a estabilidade molecular.

As medidas mostram que as séries contendo um número ímpar de hidrogênio, como $C_n H_{2m+1}^+$ e $C_n H_{2m-1}^+$, têm energia de ligação maior do que as séries com número par de hidrogênio $C_n H_{2m}^+$.

Estes resultados ajudam a entender o comportamento em função de m dos rendimentos das séries CH_m^+ e $C_2H_m^+$, obtidos a partir de cinco amostras distintas [55, 62 e 63], cujas razões H/C são:

gelo	CH ₃ OH	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	C ₆ H ₆
H / C	4	2	1.66	1.33	1

A Fig. 4.40 apresenta os rendimentos do grupo CH_m^+ . Os dados do CH₄ seguem o mesmo padrão dos outros hidrocarbonetos e do álcool metílico, CH₃OH [63]: o rendimento de dessorção mostra ser dependente da razão entre os números de átomos de hidrogênio e de carbono na molécula precursora.

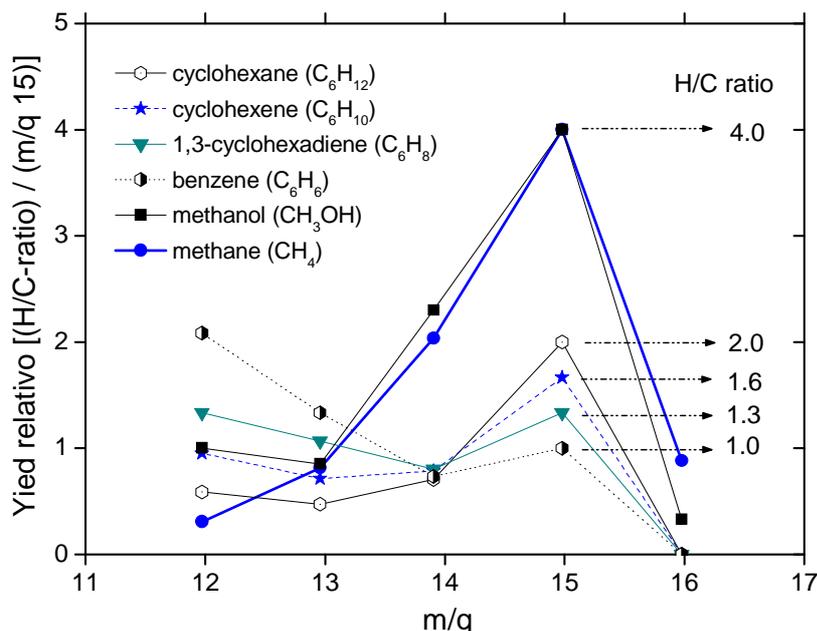


Figura 4.40. Rendimentos iônicos relativos do grupo CH_m^+ , para amostras de hidrocarbonetos [61 e 62] e de metanol [63]. Valores normalizados ao $Y(CH_3^+)$ do benzeno.

Os membros do grupo $C_2H_m^+$ também foram analisados para os hidrocarbonetos mencionados e a variação do rendimento com o número de hidrogênio é mostrada na Figura 4.41. Novamente, encontra-se que o número ímpar de hidrogênio (número par de elétrons) tem efeito importante na estrutura molecular e, conseqüentemente, sobre a quantidade de íons secundários. Além disso, é interessante notar que os valores de m (3 e 5) referentes aos íons mais abundantes ($C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$) correspondem a valores médios dos possíveis valores de m (de 0 a 7).

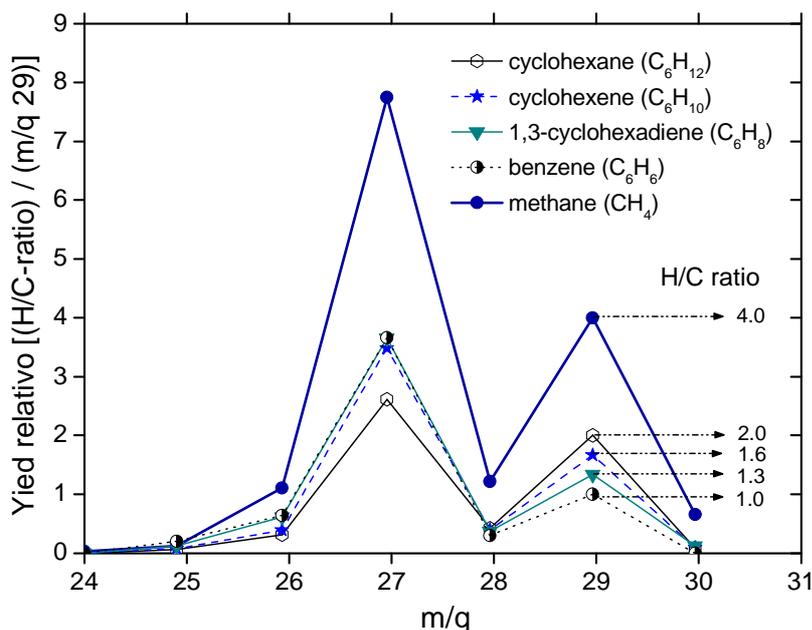


Figura 4.41. Rendimento de dessorção iônica relativo dos íons positivos C_2H_m em função da massa, o que equivale no caso ao número de hidrogênios m [62 e 63].

4.5.1.2

Íons negativos

Os íons negativos são frequentemente produzidos pela captura de elétrons por partículas secundárias neutras criadas no impacto ou em quebras heterolíticas de ligação (quando a dissociação gera um par iônico, ou seja, um íon positivo e um íon negativo). Devido ao fato do infratraço gerado pelos fragmentos de fissão do ^{252}Cf ser positivo, os íons negativos são desacelerados ou mesmo retidos até que o traço se neutralize [55].

Na Tabela 4.9 são listadas as espécies químicas dos íons negativos detectados. As Figuras. 4.36 e 4.42 mostram que os agregados C_n^- com n par são mais abundantes que os com n ímpar. A presença de um hidrogênio acentua quase em uma ordem de grandeza esta assimetria na abundância deles. Breve, os ânions de hidrocarbonetos mais abundantes são do tipo C_nH^- e $C_nH_2^-$ especialmente aqueles com n par. Cálculos DFT (*Density Functional Theory*) feitos por Fantuzzi *et al.* [58] sugerem para estas espécies um esqueleto de átomos de carbono com estrutura do tipo alcino, com alternância entre ligações simples e triplas.

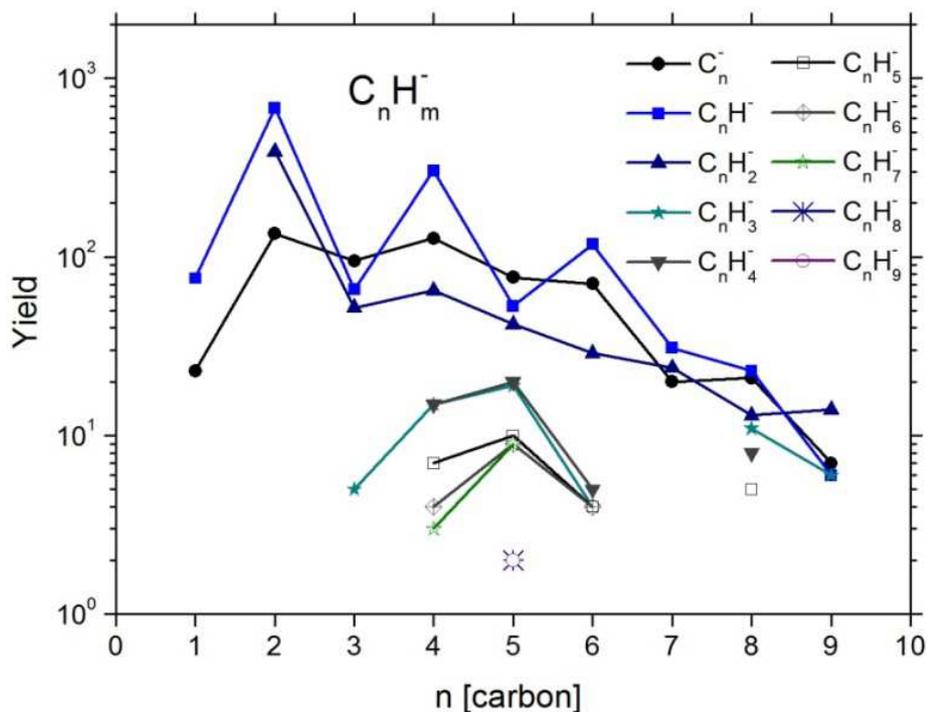


Figura 4.42. Rendimentos relativos dos grupos dos íons negativos com número de hidrogênio fixos em função do número de carbonos n . Note a escala logarítmica e que os grupos com um ou dois hidrogênios são muito mais abundantes que os demais.

Para alcinos com n ímpar, uma só estrutura é possível (ex: $C-C\equiv C-C\equiv C$), capaz de receber de 1 a 3 átomos de hidrogênio nas extremidades. Para n par, duas estruturas podem existir (ex: $C\equiv C-C\equiv C$ ou $C-C\equiv C-C$), uma capaz de receber até dois H e outra até seis H:

C_2H^-	$C_2H_2^-$	C_4H^-	$C_4H_2^-$
$H-C\equiv C^-$	$H-C\equiv C-H$	$H-C\equiv C-C\equiv C^-$	$H-C\equiv C-C\equiv C-H$

Estruturas prevista por DFT para os grupos $C_n H^-$ e $C_n H_2^-$. Idem para outros grupos com n par.

A estrutura prevista por DFT para o $C_{2n} H^-$ é $H-C\equiv C^- \dots$. Havendo 3 hidrogênios ou mais, a estrutura de uma sequência de ligações simples e triplas não é mais possível, o que poderia explicar a queda abrupta de abundância vista na Fig. 4.42.

A Figura 4.43 ilustra para as séries $C_3 H_m^+$ e $C_n H^+$, a correlação existente entre

rendimento de dessorção e a energia de ligação definida pela eq. 4.14 e calculada em [58]. Maior a energia de ligação, maior é o rendimento de dessorção para cátions ou ânions. No caso do grupo $C_3H_m^+$, a família dos membros com m par tem um comportamento bem diferente dos com m ímpar [58]. Outro ponto interessante é que os rendimentos apresentam um comportamento exponencial. Esse comportamento foi observado para vários outros gelos (H_2O , NH_3 , O_2) [64].

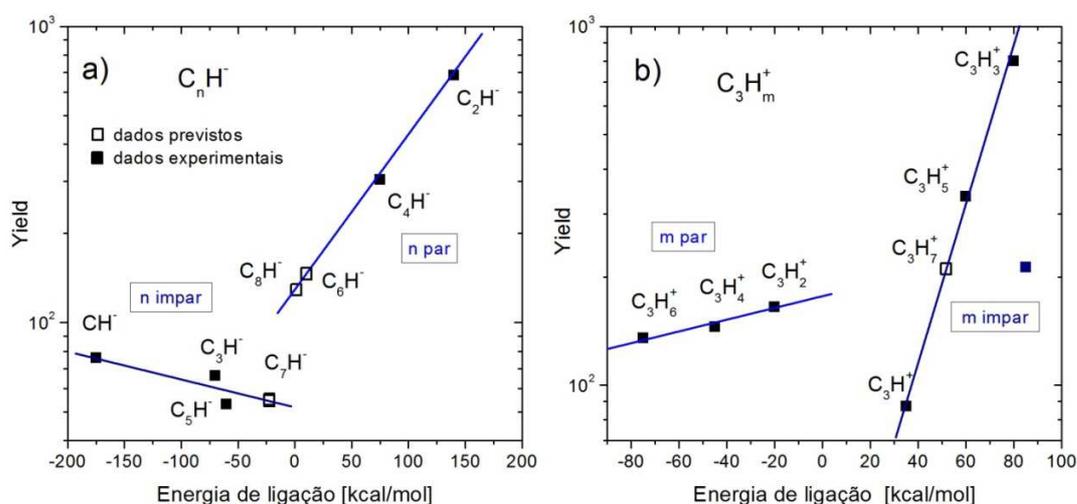


Figura 4.43. Rendimento de dessorção iônica do grupo C_nH_m em função da energia de ligação [57]. a) ânions $C_nH_m^-$ e b) cátions $C_3H_m^+$, distribuídos em 2 famílias. Os quadradinhos vazios são os valores previstos para a energia de ligação a partir do *yield*.

As Figuras 4.44 e 4.45 mostram os mesmos dados do grupo $C_nH_m^-$ apresentados na Fig. 4.42, mas para n fixo e m crescente. Na Figura 4.44 são representados apenas os grupos com número par de carbonos: $C_2H_m^-$, $C_4H_m^-$, $C_6H_m^-$ e $C_8H_m^-$. As seguintes características devem ser registradas:

- i) os rendimentos máximos ocorrem para as espécies $C_{2p}H^-$; em particular eles são maiores do que dos agregados desprovidos de hidrogênio, C_{2p}^- ;
- ii) os rendimentos das espécies $C_{2p}H_m^-$ decaem rapidamente quando m aumenta. Essa queda é principalmente abrupta entre $m=2$ e $m=3$ e para n pequeno.

A Figura 4.45 exibe os grupos com número ímpar de carbonos: CH_m^- , $C_3H_m^-$, $C_5H_m^-$ e $C_7H_m^-$. O padrão de decaimento com m é também verificado, com exceção

de $C_5H_m^-$. Os grupos $C_{2p+1}H_m^-$ têm rendimentos relativamente baixos em relação aos grupos $C_{2p}H_m^-$ para $m < 3$.

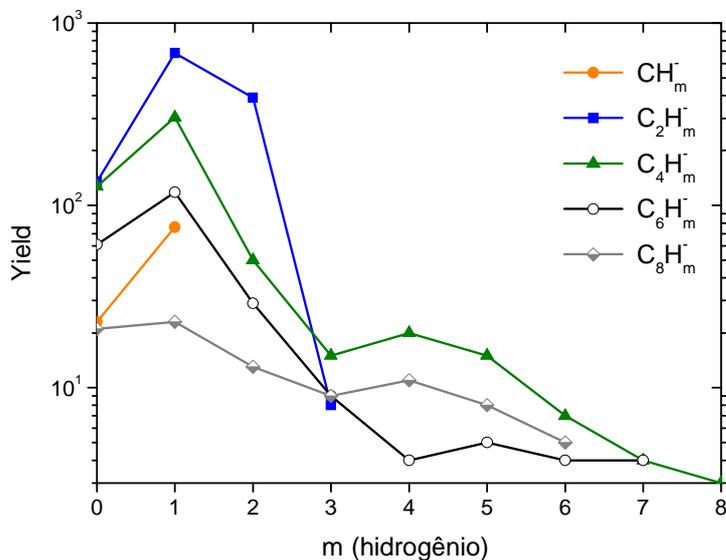


Figura 4.44. Distribuição de abundâncias dos íons negativos, com n par fixo de átomos de carbono, em relação ao número m de átomos de hidrogênio.

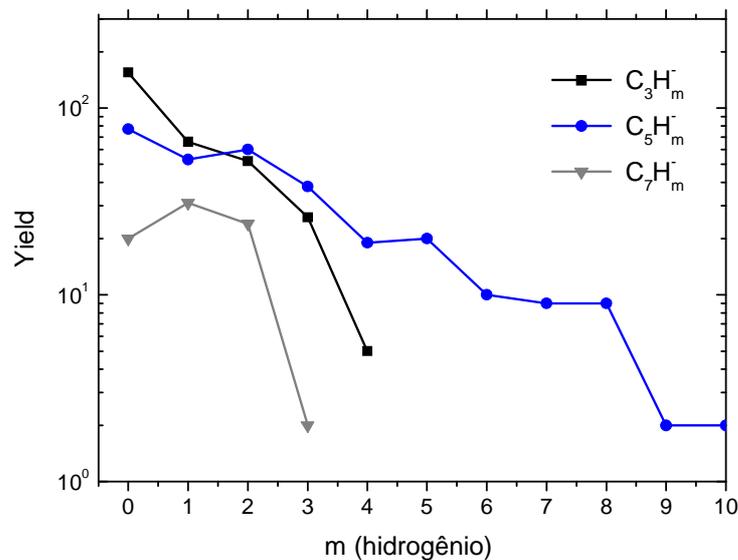


Figura 4.45. Distribuição de abundâncias dos íons negativos, com n ímpar fixo de átomos de carbono, em relação ao número m de átomos de hidrogênio.