

2

Amônia

A amônia é um composto químico relativamente abundante tanto no meio ambiente terrestre quanto em objetos no meio interestelar; esse fato por si só justifica a relevância de seu estudo [7,8]. Em condições ambientais correntes a amônia é encontrada em estado gasoso e apresenta um odor penetrante característico. Embora este composto contribua significativamente na produção de alimentos na forma de fertilizantes (adubos), em geral, o gás propriamente dito é cáustico e pode causar danos sérios à saúde. Para humanos, em particular, a exposição a concentrações muito altas de amônia gasosa pode causar danos sérios nos pulmões ou ser letal [9].

2.1.

Estrutura da molécula de NH_3

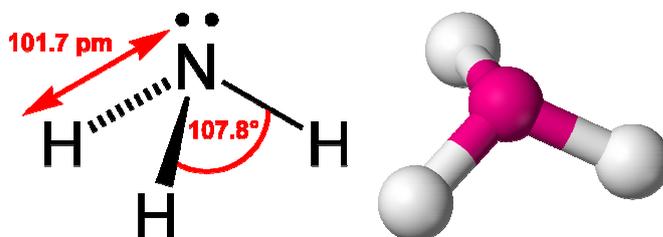


Fig. 2.1: Estrutura de uma molécula de amônia

O átomo de nitrogênio tem cinco elétrons de valência e, na amônia, está ligado por covalência a três átomos de hidrogênio para completar as oito posições eletrônicas na camada externa. Isto deveria resultar numa geometria tetraédrica regular com ângulos de ligação de $\sim 109,5^\circ$. Porém, os três átomos de H são repelidos pelo par de elétrons isolado do nitrogênio, modificando a geometria da molécula para uma forma piramidal de base triangular: o ângulo das ligações passa a ser de $107,8^\circ$, com o átomo de nitrogênio no ápice e os de H nos vértices da base (Fig. 2.1). Como os três átomos dos vértices da base são idênticos, a molé-

cula pertence ao grupo pontual C_{3v} . Esta configuração faz com que a molécula tenha momento dipolo e afinidade por prótons devido ao par de elétrons isolado.

2.1.1

Algumas propriedades

A amônia é um gás incolor, mais leve do que o ar. É facilmente liquefeito devido a formação de pontes de hidrogênio entre as suas moléculas. No estado líquido e à pressão atmosférica ferve a 240 K; ao se solidificar a 195 K, forma um cristal branco. Na Tabela 2.1 são resumidas algumas propriedades da amônia.

Tabela 2.1: Propriedades da amônia

Propriedades gerais	Formula molecular	NH_3
	Massa molecular	17,0306 g/mol
	Aparência	Gás incolor com forte odor
	Densidade e fase	0,6942 g/l, como gás.
	Solubilidade em água	89,9 g/100 ml at 0 °C.
	Ponto de fusão	-77,73 °C (195,42 K)
	Ponto de ebulição	-33,34 °C (239,81 K)
	Acidez (pKa)	9,25
	Basicidade (pKb)	4,75
Estrutura	Grupo pontual	C_{3v}
	Momento dipolo	1,42 D
	Ângulo de ligação	107,8°

Uma característica interessante na molécula de amônia é a inversão do nitrogênio, isto é, o átomo de nitrogênio atravessa o plano de simetria formado pelos três hidrogênios, de um lado para o outro. A barreira de energia para esta inversão é de 24,7 KJ/mol e a frequência de ressonância de 23,79 GHz, que corresponde à radiação microondas (comprimento de onda de 1,260 cm). A absorção nesta frequência constituiu o primeiro espectro da amônia observado [10].

2.2

Interesse astrofísico – gelo de Amônia

A pesquisa sobre a molécula da amônia e seus agregados tem atraído muito interesse em astrofísica [7, 8, 11-16], devido ao fato de que grãos

interestelares cobertos de gelo de amônia, entre outros objetos, formam parte de atmosferas e superfícies de cometas [15].

Existem muitas questões não resolvidas em relação às substâncias voláteis liberadas na Terra primordial. Assim, grandes esforços ainda são feitos para caracterizar esses compostos e determinar como eles foram formados. A partir destes estudos espera-se entender melhor as características e as composições químicas das superfícies e das atmosferas dos corpos interestelares e, com eles, inferir sobre a composição da Terra primordial.

Estas pesquisas estão ligadas a estudos experimentais e a observações de gelos no sistema solar. Por exemplo, Titan, uma das luas de Saturno, apresenta particular interesse científico já que é a única lua conhecida com nuvens e atmosfera parecidas com as de um planeta. Sua atmosfera, segundo observações feitas pela nave espacial Voyager nos anos 80, é composta principalmente de nitrogênio. Mais recentemente, Cassini-Huygens forneceu novas informações da atmosfera de Titan: a amônia liberada por meio de um fenômeno chamado "criovulcanismo" pode ser a fonte do nitrogênio molecular [13].

Estudos experimentais e teóricos têm sido realizados para caracterizar gelos de várias composições formados a temperaturas muito baixas [17-18]. Assim, é importante entender todas as possíveis reações dos compostos estudados a baixas temperaturas quando são submetidos a diversas condições e regimes de interação. Tais condições experimentais são escolhidas como representativas daquelas presentes no espaço exterior [14].

Estas pesquisas têm conduzido a estudos em uma interessante área da interação íon-matéria: sputtering eletrônico induzido em gases condensados a baixa temperatura [19-28].

2.2.1

Amônia sólida

A amônia glacial foi cristalizada pela primeira vez por Michael Faraday [29]. As suas características estão entre as dos cristais de dois compostos isoelétricos bem conhecidos que contem hidrogênio [30]: a água, que no estado sólido forma uma estrutura tetraédrica com pontes de hidrogênio fortes, e o metano, um criocristal que forma estruturas empacotadas fechadas. As pontes de

hidrogênio mais fracas que as da água entre moléculas de amônia vizinhas resulta em um arranjo pseudo-empacotado [31].

Estrutura e relação de fases

As estruturas cristalinas da amônia sólida foram determinadas experimentalmente em altas pressões [32, 33]. A Fig 2.2 representa o diagrama de fase da amônia sólida.

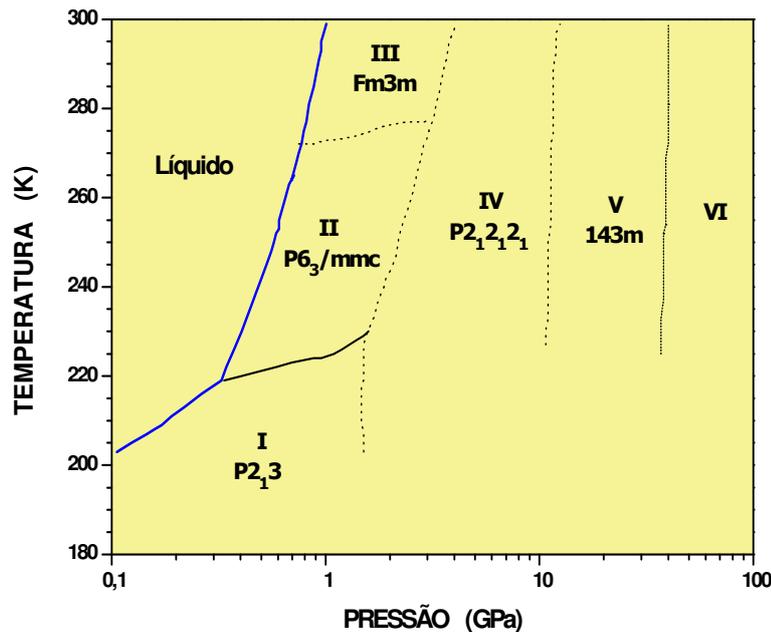


Fig 2.2: Diagrama de fases da amônia sólida. Note que as fases V e VI são especulativas até o presente [34]

A célula unitária cúbica da amônia I (grupo espacial $P2_13$ no diagrama de fase, Fig 2.3a) contém quatro moléculas de amônia ordenadas com orientação no local de simetria C_{3v} (i.e. simetria de grupo pontual trigonal planar) [35]. Os momentos dipolo das moléculas da amônia estão orientados paralelos à direção cristalográfica [111]. Cada molécula pode participar com três pontes de hidrogênio, cada qual se desvia significativamente da quase perfeita ligação linear observada na água sólida. Uma vez que um único orbital "par-isolado" é compartilhado entre três moléculas vizinhas mais próximas, as pontes de hidrogênio na amônia sólida são fracas, resultando em um empacotamento molecular pseudo-fcc, perpendicular à orientação [111]. A tabela 2.2 apresenta algumas propriedades desta estrutura cristalina.

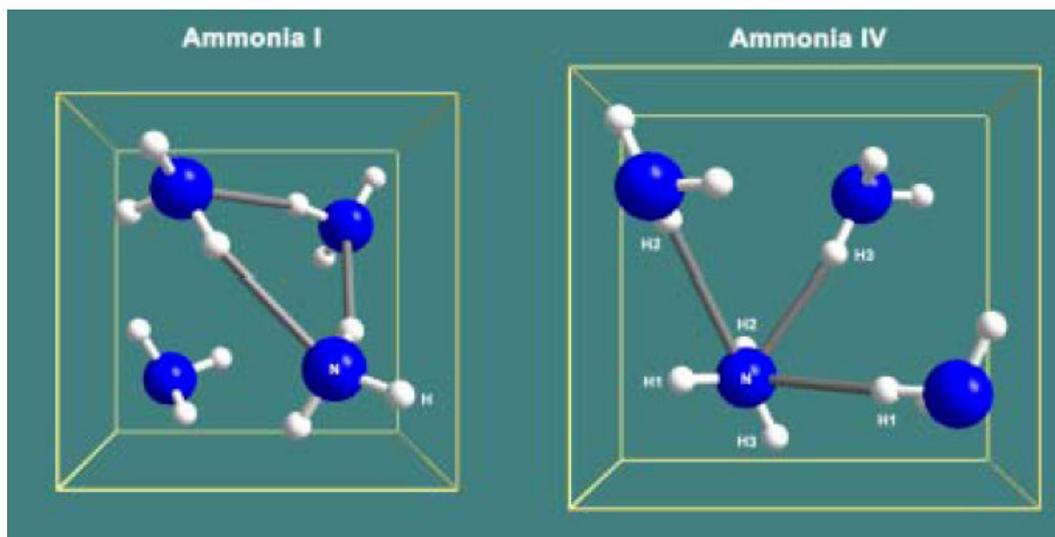


Fig 2.3: Células unitárias: a) Amônia I (esquerda) e b) Amônia IV (direita)

Tabela 2.2: Propriedades cristalografias do sólido glacial da amônia I [36]

Densidade	0,93 g/cm ³
Sistema do Cristal e Classe	Cúbico 23
Grupo espacial	P2 ₁ 3
Cristal	Tetraedro arredondado pequeno ~ 0,3mm em diâmetro
Tamanho de célula	A = 5,084 Å (77K) A = 5,138 Å (171K)
Momento Dipolar	1,8 Debye
Cor	Incolor

Aumentando a pressão e a temperatura, a amônia experimenta várias transições de fase: inicialmente transforma-se na amônia II hexagonal (P6₃/mmC) [37] e após na amônia III coordenação 12 fcc (Fm3m) [38]. As amônias II e III são rotacionalmente desordenadas. Acima de 3,8 GPa e à temperatura ambiente, a amônia III se transforma em um sólido ortorrômbico ordenado, amônia IV, que cristaliza no grupo espacial P2₁2₁2₁ [39]. Esta fase é estável sob amplas faixas de temperatura e pressão. A amônia IV apresenta um empacotamento pseudo-hcp em camadas perpendiculares a [001] e uma geometria das pontes de hidrogênio ainda mais deformada do que aquela apresentada pela fase I (Fig 2.3b).

Recentemente, filmes finos de amônia sólida foram caracterizados, a baixas temperaturas (25 – 110 K) e a pressões típicas de 10⁻⁶ torr, por espectroscopia no infravermelho. J.S. Holt et al. [40] reportaram três fases sólidas da amônia, apresentadas na Tabela 2.3: a fase cristalina é observada quando a

amônia é depositada a temperaturas acima de 80 K, abaixo de ~ 50 K a fase amorfa é formada, e entre 50 e 80 K a fase metastável foi observada.

Tabela 2.3: Frequências correspondentes aos picos fundamentais da amônia nas fases cristalina, metaestável e amorfa no espectro de infravermelho [40].

Frequência (cm^{-1})	Fases		
	Cristalina 100 K	Metaestável 70 K	Amorfa 20 K
ν_1	3210	3206	3217
ν_2	1057	1070, 1098	1070
ν_3	3375	3363, 3375	3371
ν_4	1650	1648, 1626	1626

2.3

Agregados

2.3.1

Definição

A palavra “agregado” define um conjunto interligado de partículas (isto é, átomos ou moléculas) com um número contável delas. Este número varia entre 2 e 10^n , onde n pode ser igual a 6 ou 7 [41]. Já segundo S. Sugano [42], os agregados ou microagregados - como ele os denomina - estão na faixa de 10 a 10^3 átomos (ver Fig 2.4).

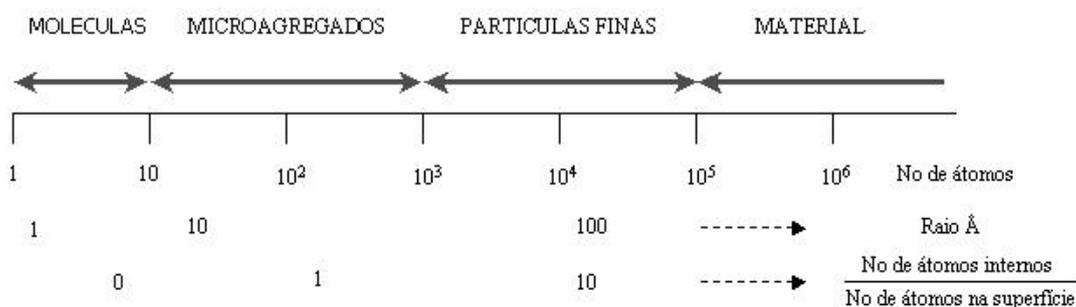


Fig 2.4: Classificação dos fragmentos segundo seus tamanhos, obtidos por divisão sucessiva do material [42].

As partículas constituintes podem ser idênticas, formando agregados homo-atômicos (ou homo-moleculares), A_a , ou podem ser de espécies diferentes sendo poliatômicos (poli-moleculares), A_aB_b . Estes agregados podem ser estudados na fase gasosa, utilizando feixe molecular de agregados ou, na fase sólida, adsorvidos sobre uma superfície ou ainda presos dentro de uma matriz inerte.

A maioria dos elementos na tabela periódica forma agregados, inclusive os gases raros [25]. Agregados de metais (como de cobre, prata e ouro) são encontrados em vidros coloridos, os agregados de prata também são importantes em fotografia. Alguns agregados (como os da água) são encontrados na atmosfera. Nanoagregados de carbono (fulerenos e nanotubos) tem sido muito estudados, em particular o estável C_{60} com sua forma de bola de futebol.

2.3.2

Formação de agregados

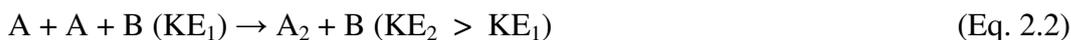
Nos experimentos em que são produzidos agregados, sua distribuição de massas depende de vários fatores, como o método empregado para sua formação (resultando em agregados iônicos ou neutros) e as condições de pressão e temperatura. A seguir os processos de nucleação e crescimento serão discutidos brevemente.

a) Nucleação de Agregados

Se a energia térmica local do feixe ou do plasma contendo os constituintes do agregado (moléculas ou átomos) for menor do que a energia de ligação de um dímero, então uma colisão de três espécies pode conduzir à formação de um núcleo dimérico com emissão de um terceiro átomo transportando o excesso de energia na forma de energia cinética (K_{E2}):



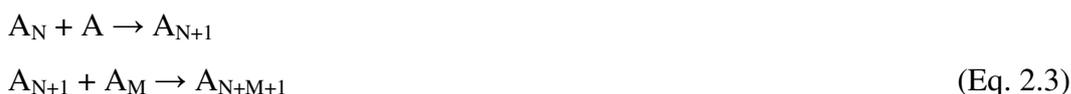
No caso de temperaturas muito baixas, a nucleação é mais eficiente na presença de um gás carregador inerte (B):



O dímero então atua como um sítio para condensações posteriores (crescimento do agregado).

b) Crescimento de Agregados

O núcleo do agregado formado age como uma semente para o seu crescimento posterior. Na primeira fase do crescimento ocorre o acréscimo de átomos (ou moléculas), um por vez. Subseqüentemente, a colisão entre agregados menores pode ocasionar a sua coalescência e logo a formação de agregados maiores:



A região de crescimento dos agregados geralmente encontra-se em temperatura relativamente elevada; assim, pode existir uma competição entre o crescimento e o decaimento do agregado (a energia transferida ao agregado em formação, devido à temperatura elevada, é comparável às energias de ligação). O último caso pode se dar por perda de átomos individuais e/ou por fragmentação (divisão em dois ou mais agregados menores).

O crescimento do agregado pode ser linear ou em camadas ao redor de um núcleo, sendo o núcleo um átomo ou molécula, neutros, ou um íon. Assim, o agregado molecular pode ser neutro ou ionizado respectivamente. A ionização também pode acontecer por reação com uma outra espécie carregada: agregado, molécula, átomo ou elétron (captura eletrônica).

2.3.3

Varição das propriedades dos agregados com o seu tamanho

Uma característica dos agregados é a evolução das suas propriedades em função do número de seus constituintes. As chamadas “partículas finas” [40], que consistem de $10^3 - 10^5$ átomos, apresentam propriedades diferentes daquelas do

material volumoso. Tais estruturas devem ser descritas por um tratamento particular, já que não é possível encontrar aglomerados de partículas deste tamanho com forma definida, mas sim com superfícies irregulares. Por outro lado, no caso das partículas chamadas de microagregados, com um número de átomos entre 10 e 10^3 , já é possível determinar suas propriedades quânticas.

Quão grande deve ser um agregado para que suas propriedades passem a ser aquelas do material volumoso? A resposta para esta pergunta aparentemente simples é bastante complexa e depende das espécies atômicas que constituem o agregado, assim como do tipo de propriedade física que está sendo medida.

Muitas propriedades dependem da fração de átomos existentes na superfície do nanoagregado. A porcentagem de átomos na superfície somente cai abaixo de 1 % para agregados de mais de 64 milhões de átomos. Em geral, o comportamento das propriedades dos agregados depende do número de seus constituintes. Isto permite que, por exemplo, nanoagregados possam ser usados como blocos na construção de dispositivos eletrônicos, ópticos ou magnéticos com características que podem ser finamente reguladas pelo controle cuidadoso do tamanho do nanoagregado.

Classificação por número de constituintes

Segundo R.L. Johnston [41] são três os grupos de formação dos agregados: pequenos (< 100 átomos), de tamanho médio ($100 - 10000$ átomos) e grandes (> 10000 átomos).

Na aproximação de agregados esféricos [41], o diâmetro ($2R_c$) de um agregado de N átomos é dado por:

$$D = 2R_c = 2R_{WS}N^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

onde R_{WS} é o raio Wigner-Seitz do elemento considerado (isto é, o raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume por átomo no sólido).

2.4

Agregados Moleculares

A designação “agregado molecular” é utilizada para representar um conglomerado com um número inteiro de moléculas. Estas moléculas podem ser todas da mesma ou de diferentes espécies. “Agregado molecular” também é usado para descrever agregados constituídos por moléculas e gases raros ou outros átomos ou íons.

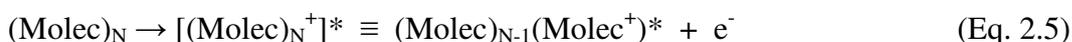
A maioria dos agregados moleculares é constituída por moléculas estáveis e que possuem camadas eletrônicas fechadas (NO e O₂ são duas notáveis exceções de camada aberta). Existem dois tipos de ligações em um agregado molecular: i) as intramoleculares, que são ligações covalentes, com as quais os átomos das moléculas constituintes estão ligados e ii) ligações intermoleculares, com as quais os agregados são mantidos unidos, estas ligações são muito mais fracas do que as intramoleculares.

As forças intermoleculares podem ser devidas a: interações de dispersão, dipolo-dipolo e de indução ou a ponte de hidrogênio. Em muitos agregados moleculares, pode ocorrer mais de uma destas forças, dependendo do estado de carga ou dos momentos multipolo dos constituintes do agregado. Excluindo as moléculas pequenas altamente polares (como a água), a energia de dispersão é a maior contribuição para as ligações intermoleculares em agregados moleculares. As energias de indução, por outro lado, são pequenas, a não ser que haja espécies ionizadas no agregado.

2.4.1

Ionização de Agregados Moleculares

A ionização de agregados moleculares acontece pela ionização de uma única molécula no agregado, processo que é geralmente acompanhado pela excitação da molécula (eletrônica e/ou vibracional):



A relaxação do íon é acompanhada de mudanças substanciais na configuração intra e intermolecular. Os mecanismos de relaxação incluem:

i) a fragmentação do agregado (isto é, a perda de moléculas inteiras do agregado):



e

ii) a ionização dissociativa, que envolve a fragmentação de moléculas dentro do agregado, é acompanhada da perda de um ou mais fragmentos. Um exemplo deste tipo de reação é a transferência de prótons em agregados com ponte de hidrogênio da forma $(\text{HB})_N^+$, onde $B = \text{OH}, \text{NH}_2$, etc.



2.5

Agregados da Amônia

A molécula de amônia possui momento dipolo, permitindo o seu crescimento em agregados como $(\text{NH}_3)_n$ através de pontes de hidrogênio. Processos de nucleação e de formação de agregados cumprem papéis centrais no crescimento de cristais em soluções, na formação de aerossóis na atmosfera e particularmente no meio interestelar [11]. Estes processos foram estudados no caso da amônia a traves da determinação dos rendimentos relativos dos agregados produzidos por impacto de elétrons sobre um feixe molecular de amônia [11,41].

Na Fig. 2.5 são apresentadas às intensidades de agregados moleculares ionizados, protonados e não protonados, da amônia gasosa em função do tamanho n do agregado, obtidas por meio de fotoionização com radiação emitida de uma lâmpada de Kr nas linhas de ressonância 10,64 e 10,03 eV. Independentemente do método de ionização, é geralmente encontrado que o pico de maior intensidade nos espectros de massa são aqueles que correspondem aos agregados da amônia protonados, como $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$, produzidos por reação íon – molécula, dentro do agregado (intracluster reaction).

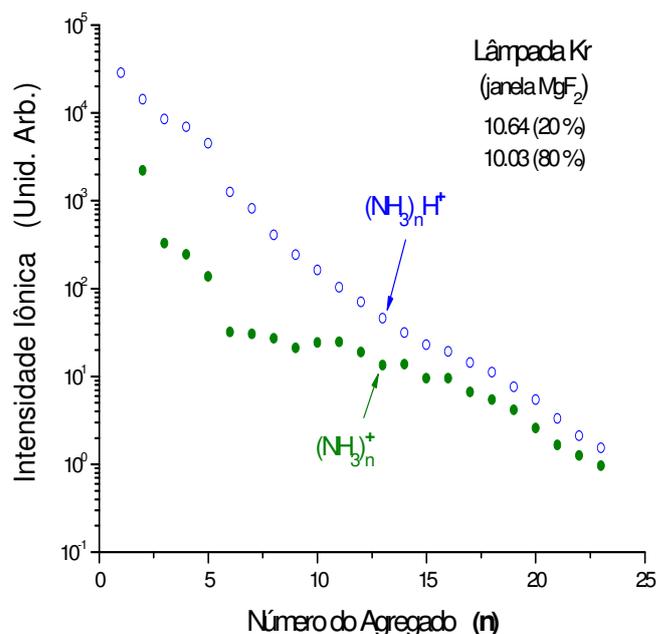


Fig. 2.5: Intensidades observadas por fotoionização dos agregados iônicos da amônia, protonados e não protonados, em função do tamanho do agregado n [42].

Na literatura encontram-se trabalhos detalhados mostrando que tanto os agregados protonados quanto os não protonados apresentam estruturas em camadas com um íon NH_4^+ no centro. Este íon molecular central e as moléculas das camadas estão ligados, além de pontes de hidrogênio fracas, pela polarização da própria molécula devido à carga central. Estas situações (estrutura do agregado e ligação pela polarização da molécula) são muito parecidas com aquelas apresentadas em agregados iônicos e agregados de gases raros.

É interessante observar também na Fig 2.5 uma queda “anômala” na intensidade quando $n = 6$. Este fenômeno está relacionado à saturação da camada de ligação dos quatro átomos de hidrogênio do íon molecular central, NH_4^+ .

Nas condições experimentais do presente trabalho investigou-se a distribuição em massa dos agregados empregando métodos de ionização diferentes. Isto permite verificar se a estrutura molecular da amônia e seu momento de dipolo são determinantes no crescimento do agregado em camadas.