

4

Gelo de CO-NH₃ bombardeado por FF: Íons Moleculares Híbridos

Nesta seção experimental o objetivo é analisar a interação de amônia com monóxido de carbono, ambos condensados. O CO, ao igual que a amônia, é de interesse astrofísico por sua presença em superfícies interestelares. A formação de íons moleculares híbridos (IMH) é induzida na mistura NH₃-CO pelo bombardeio de FF do ²⁵²Cf de 65 MeV. A técnica PDMS é utilizada para identificar os novos íons moleculares formados e ejetados pelos impactos dos FF. Como os gases CO e NH₃ são constituídos de átomos de H, C, N e O, a mistura NH₃-CO fornece os elementos básicos para a formação de moléculas orgânicas variadas. Estas novas moléculas são formadas no plasma que, dentro de um intervalo de tempo de picosegundos, é gerado no traço nuclear deixado pelo projétil no gelo NH₃-CO.

4.1

Introdução

Os dados existentes sobre gelo CO₂-H₂O [58,62] revelam que os íons moleculares híbridos (IMH) são 10% do rendimento total. Os IMH contêm átomos originados tanto de CO₂ quanto de H₂O e são formados principalmente por reações de uma etapa, i.e. entre íons primários produzidos das moléculas de CO₂ ou H₂O, ou entre seus agregados.

No gelo NH₃-CO, estudado neste trabalho, os espectros de íons positivos foram obtidos a temperaturas do gelo entre 25 e 130 K. Em temperaturas

crecentes, a sublimação de CO (que ocorre a $T_s \sim 30$ K) precede a de NH₃ (~ 80 K). O padrão espectral muda em função da temperatura devido não só à mudança nas concentrações relativas dos constituintes, mas também devido às mudanças na estrutura do gelo. Nesta experiência, a formação dos IMH foi analisada nas vizinhanças do ponto de sublimação de CO.

4.2

Método Experimental

A montagem experimental, incluindo o sistema de controle da temperatura do alvo, é a mesma utilizada na experiência com o gelo NH₃, descrita no capítulo anterior, Fig. 3.1 [23-25, 46,50].

Depois de formado por condensação, o filme sólido (dosagem) da mistura CO-NH₃ teve a sua temperatura aumentada lentamente (0,36 K/min). Para determinar a dependência do rendimento de dessorção com a temperatura, foi efetuada a aquisição de uma série de 40 espectros TOF; destes, 32 espectros foram obtidos para íons positivos e 8, obtidos em intervalos mais espaçados, para íons negativos. O ponto de sublimação do CO gelo ($T \sim 30$ K) foi alcançado 45,5 min após o início das medidas (no término da dosagem).

4.3

Resultados

As medidas de TOF foram efetuadas com a temperatura do alvo variando de 25 K a 130 K, quando então a camada de gelo desaparece devido à sublimação completa do gelo depositado na folha de ouro (substrato). A Fig. 4.1 apresenta a

soma de 6 espectros, cada um deles com 100 s de tempo de aquisição, obtidos enquanto a temperatura do alvo aumenta de 25 a 29 K. Os picos de massa com intensidades acima de 25 contagens/canal/100 s são atribuídas a íons observados em medidas com gelos CO e NH₃ puros [23-24]. Assim, a série dos agregados C_n(CO)₂⁺ é típica do gelo de CO e a série (NH₃)_nNH₄⁺ é característica do gelo de NH₃. Já que o CO sublima aproximadamente a 30 K, os seus picos de massa desaparecem do espectro obtido a temperaturas mais altas. Isto é mostrado na Fig. 4.2, onde a região de massa alta do espectro da Fig. 4.2 é comparada com o espectro obtido depois da sublimação do CO, do mesmo alvo. A presença do CO no gelo aumenta de um fator 3 o rendimento iônico em toda a faixa de massa apresentada na Fig. 4.2.

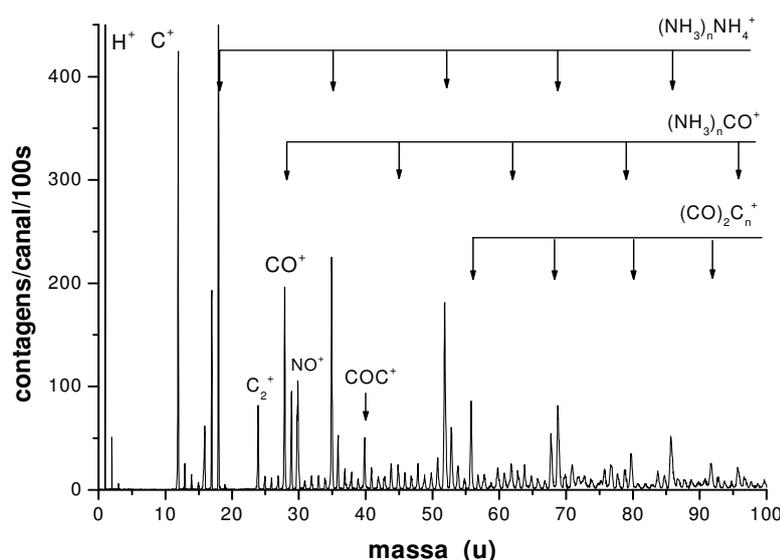


Fig. 4.1: Espectros de massa de íons positivos do gelo CO-NH₃ obtidos antes da sublimação do CO durante elevação da temperatura do alvo de 25 a 29 K, 30-40 min após ter sido interrompida a dosagem.

A variação dos rendimentos iônicos em função do tempo (isto é, da temperatura do alvo) respeita um padrão que é característico das espécies iônicas. São observados picos de massa correspondentes a: i) CO gelo puro; ii) NH₃ gelo puro; iii) IMH. A maioria dos picos resultam de superposições de espécies iônicas

diferentes, assim, a designação química dada nas figuras refere-se à contribuição dominante em cada pico de massa. A dependência tempo-temperatura dos rendimentos iônicos, expressa pela chamada curva TTY (Time-Temperature-Yield), foi determinada para mais de 80 íons diferentes. Na faixa de massas altas, foram subtraídas as contagens correspondentes ao fundo.

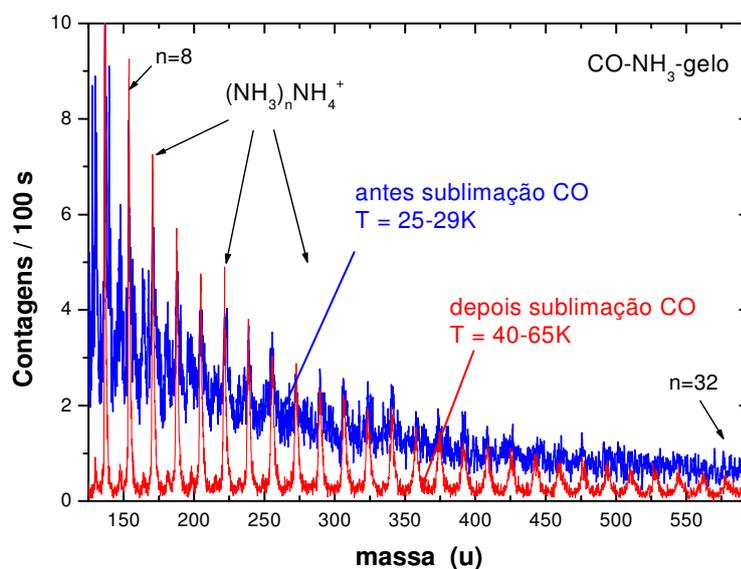


Fig. 4.2: Região de massas altas do espectro de gelo CO-NH₃. Os espectros superior e o inferior correspondem respectivamente às medidas obtidas antes e depois da sublimação de CO.

A Fig. 4.3 mostra as curvas TTY: *i*) para o “rendimento iônico total”, isto é, a soma dos rendimentos de todos os íons com massas entre 1 e 175 u, *ii*) para o rendimento de três séries de agregados, dado pela soma dos valores dos cinco ou seis primeiros membros da série, e *iii*) para o rendimento integrado de 22 IMH. Duas das três curvas de agregados correspondem aos íons específicos de CO e de NH₃, enquanto a terceira refere-se aos íons híbridos (NH₃)_nCO⁺ cuja série se sobrepõe a série de baixo rendimento (NH₃)_nN₂⁺ (ver item 3.3). Note que, por volta de T = 30 K, os rendimentos dos íons moleculares que contêm C ou CO decrescem de 1 a 2 ordens de magnitude, indicando que a sublimação do CO está praticamente finalizada. O “rendimento iônico total” é quase constante entre T =

25 e 29 K; já aos 30 K diminui de um fator 3 e continua no novo nível até que as camadas de NH₃ gelo desapareçam do alvo por sublimação. As curvas TTY para vários íons individuais serão apresentadas nas próximas seções, em particular no intervalo de temperatura vizinho ao ponto de sublimação do CO, entre 25 e 38 K.

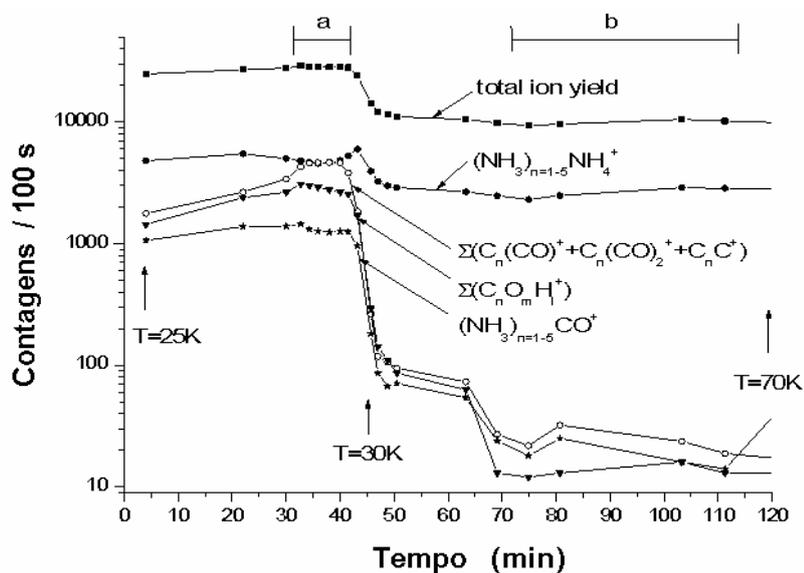


Fig. 4.3: Curvas TTY (Time-Temperature-Yield): rendimentos dos agregados iônicos em função do tempo/temperatura

4.3.1

Íons Específicos de CO

Como se observa na Fig. 4.3, para temperaturas superiores a T = 30 K os rendimentos dos agregados iônicos específicos do CO diminuem dramaticamente. Eles se mantêm neste nível baixo por cerca de 60 min; em seguida aumentam com taxa constante, provavelmente devido à condensação contínua do gás residual.

A comparação entre os espectros de massa típicos do gelo puro de CO [24] e do gelo CO-NH₃ revela grande similaridade, fato esperado pela alta concentração relativa (80%) de CO na mistura. A série C_n(CO)₂⁺, a mais abundante no CO gelo puro, é observada também na Fig. 4.1. Os rendimentos iônicos destas séries, normalizados em relação ao espectro do CO gelo puro, são comparados com a

mistura CO e NH₃ gelo na Fig. 4.6 (ver seção 4.3.3). Observa-se os picos dos íons C⁺ e CO⁺, assim como os das séries C_nC⁺ e C_n(CO)₂⁺. Porém, a série (CO)_m⁺, bem estabelecida no espectro do CO puro, não é observada no caso da mistura, nem mesmo acima de m = 8 onde a superposição com a série C_n é baixa (ver Fig. 4.4 da ref. [24]).

Na Fig. 4.3 é apresentada a curva TTY para a soma dos rendimentos das séries C_nX⁺. Ela possui uma forma característica similar às dos agregados iônicos do carbono puro, as quais são mostradas na Fig. 4.4 para seis agregados da série C_nC⁺. As distribuições dos rendimentos dos agregados iônicos C_n⁺ emitidos da mistura de gelos não apresentam a alternância periódica par-ímpar (ver Fig. 4.4) observada recentemente para o CO gelo puro [24].

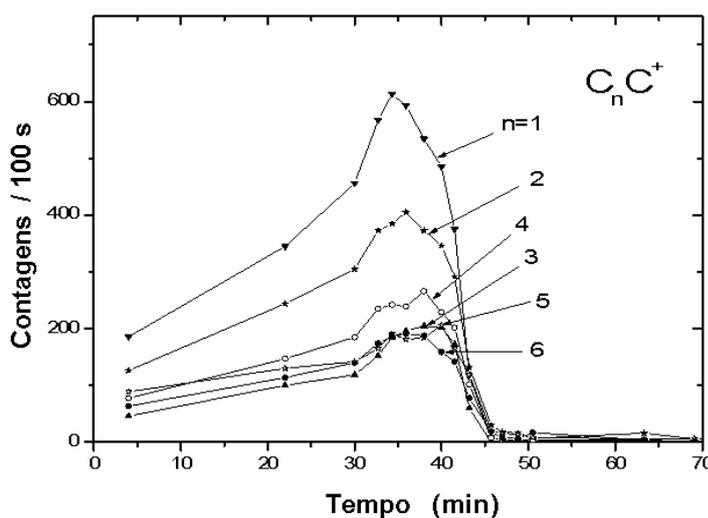


Fig. 4.4: Dependência tempo/temperatura dos rendimentos dos agregados iônicos C_nC⁺

4.3.2

Íons Específicos de NH₃

No intervalo de temperatura do alvo de 40-65 K, que corresponde ao intervalo de tempo entre 72 e 115 min (intervalo b na Fig. 4.3), o espectro de massa obtido tem linha de fundo desprezível. Isto significa que a camada de NH₃

gelo que ficou no substrato depois da sublimação do CO estava livre de contaminantes. Este espectro, apresentado na Fig. 4.5 em forma de barras, foi superposto (embora não normalizado) ao espectro obtido antes da sublimação do CO (ver item 4.3.3).

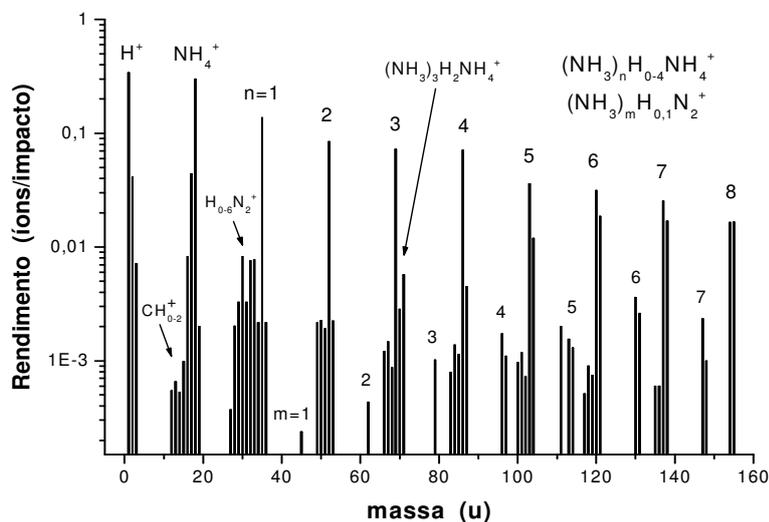


Fig. 4.5: Espectro de barras dos íons ejetados do CO-NH₃ gelo no intervalo de temperatura de 40–65 K, após a sublimação do CO.

A forma do espectro da Fig. 4.5 é quase idêntica àquela dos espectros obtidos nas experiências com NH₃ gelo puro (Cap. 3) [23]. Uma exceção é a linha de massa em $m = 71$ u, que provavelmente correspondente ao agregado $(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{NH}_4^+$, produto da reação do $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ com o H₂. É pertinente notar que:

- i) a série de agregados dominante, $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$, está sempre acompanhada pela série $(\text{NH}_3)_n\text{HNH}_4^+$ e que, para agregados com massas mais altas ($n > 8$), mais átomos de H se juntam ao agregado;
- ii) ao contrário do que ocorre na série $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$, os rendimentos do $(\text{NH}_3)_n\text{HNH}_4^+$ crescem com n ;
- iii) o agregado iônico de massa $m = 154$ u ($n = 8$) e seu H-satélite têm aproximadamente o mesmo rendimento (ver Fig. 4.5).

Em todas as determinações dos rendimentos dos agregados de amônia mostradas nas figuras acima, foram incluídos os rendimentos dos H_n-satélite.

Acima de $n = 1$, cada linha de massa M_n dos agregados é acompanhada por outras três linhas pequenas em $m = M_n - 1, -2, -3$. Estas linhas correspondem respectivamente às reações entre $(\text{NH}_3)_n$ e N, NH, NH₂, produtos de dissociação do NH₃, e podem ser atribuídas aos íons $(\text{NH}_{0.2})(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$. Os íons N^+ , NH^+ , NH_2^+ e NH_3^+ , grupo com massas entre 14 e 17 u, também reagem com NH₃ e seus fragmentos são representados na Fig. 4.5 como $\text{H}_{0.6}\text{N}_2^+$. O rendimento total medido para todas estas linhas de massa dos íons satélites é de 0,054 íons/impacto. Os rendimentos da série $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ ($n = 0-32$), os íons do hidrogênio H^+ , H_2^+ , H_3^+ e outros íons relevantes do espectro de barras da Fig. 4.5 são apresentados na Tabela 4.1. Neste espectro observa-se que a série $(\text{NH}_3)_m\text{N}_2^+$ tem rendimento relativamente baixo e exibe comportamento contrário a todas as outras séries de agregados: seus rendimentos iônicos crescem com m , o número de constituintes do agregado. Tais agregados são formados provavelmente pela reação entre um N₂ ionizado (contaminante da superfície) e agregados da amônia neutra. Seus rendimentos crescem com o tempo, devido à contínua condensação do gás residual.

Tabela 4.1 Rendimentos iônicos integrais (íon/impacto) dos íons positivos mais representativos, medidos para o gelo CO-NH₃ antes e depois da sublimação do CO.

Íons	CO-NH ₃ -gelo		Íons	NH ₃ -gelo
NH ₃ específico	1,80		NH ₃ específico (total)	1,58
$(\text{NH}_3)_{n=0-32}\text{NH}_4^+$	1,5		$(\text{NH}_3)_{n=0-32}\text{NH}_4^+$	1,07
$\text{H}_1^+, \text{H}_2^+, \text{H}_3^+$	0,24		$\text{H}_1^+, \text{H}_2^+, \text{H}_3^+$	0,39
CO específico	1,5		Íons Satélite	0,054
Híbrido	1,85		$\text{N}^+, \text{NH}^+, \text{NH}_2^+, \text{NH}_3^+$	0,053
total	5,2		$(\text{NH}_3)_{n=1-7}\text{N}_2^+$	0,017

4.3.3

Íons Moleculares Híbridos (IMH)

Íons moleculares secundários contendo C e O, ou N e H formam os íons específicos de CO ou de NH₃; por outro lado, as combinações de grupos C:N, C:H, N:O, O:H, C:N:O, N:O:H e C:N:O:H formam os IMH. O número grande de espécies híbridas possíveis e a frequente coincidência entre os valores de suas massas fazem com que sua análise seja complexa. O diagrama TTY, que representa a dependência do rendimento de desorção com a temperatura do alvo, é um método prático para explicar a gênese das espécies híbridas. A sublimação de um dos constituintes do gelo tem influência relativamente pequena no rendimento de desorção dos outros constituintes, mas, por outro lado, tem forte influência sobre os IMH e um efeito dramático sobre os íons específicos correspondentes.

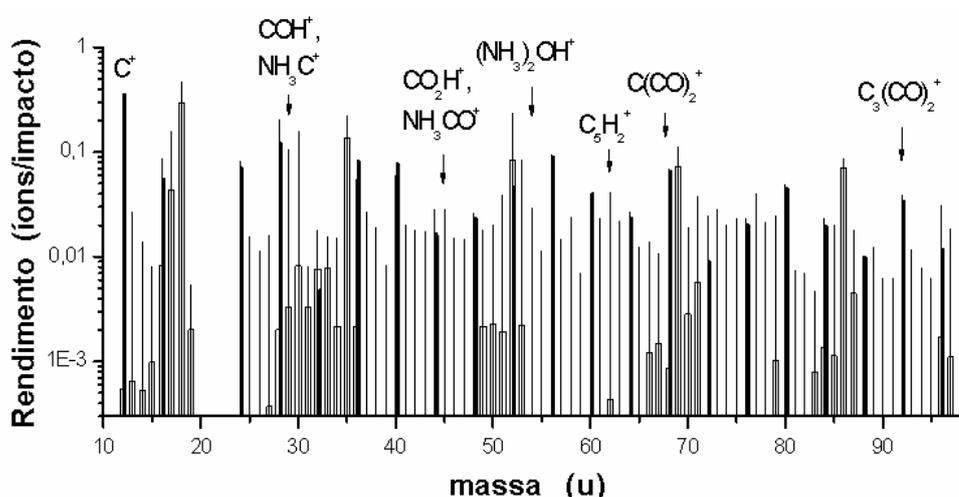


Fig. 4.6: Região de massa baixa do espectro de barras do CO-NH₃ gelo. Barras finas: medidas entre 25-29 K; barras grossas: depois da sublimação do gelo, a T > 30 K.

A região de massa baixa, definida por $10 < m < 98$ u, é mostrada na Fig. 4.6: as linhas representam o espectro de massa obtido antes da sublimação do CO,

que é comparado com o espectro obtido depois da sublimação (barras abertas). O espectro de referência do CO gelo (apresentado em barras grossas escuras) encontra-se superposto após ter sido normalizado em relação à série mais intensa C_n(CO)₂⁺. Os íons específicos do CO podem aparecer somente correspondendo a massas múltiplas de 4. No espectro, todas as linhas finas que não se sobrepõem às barras ou linhas grossas escuras são atribuídas a IMH: aquelas que têm uma altura distintamente acima das barras pretas e/ou grossas indicam a posição do IMH.

As curvas TTY de nove íons com massas entre 25 e 45 u são apresentadas na Fig. 4.7. Nesta faixa de massa, o comportamento TTY em temperaturas próximas de 29 K possibilita a identificação de quatro grupos de íons:

- (i) os agregados iônicos específicos de NH₃, representados pelos íons NH₃NH₄⁺, NH₃NH₂⁺ e NH₃N⁺. Suas curvas TTY têm um pico acentuado (ou pelo menos um ombro) a T = 29,5 K, decrescendo em temperaturas mais altas por um fator de 2 ou 3.
- (ii) os íons híbridos contendo NH₃ ou N, representados pelos íons NO⁺, NH₃OH⁺ e NH₃CO⁺. Suas curvas TTY decrescem de uma ordem de grandeza para temperaturas acima de 29 K.
- (iii) os íons híbridos contendo C, O ou H, como o COH⁺ e C₂H⁺. Seus rendimentos decrescem em mais de uma ordem de grandeza.
- (iv) os íons específicos do CO, representados pelo íon CO⁺. Sua curva TTY decresce quase duas ordens de grandeza quando a temperatura de sublimação do CO é alcançada (ver também Fig. 4.2 e 4.3).

Algumas das linhas de massa podem corresponder a diferentes espécies iônicas. Por exemplo, na Fig. 4.6, a linha com m = 30 u é provavelmente uma superposição de contribuições de NO⁺, N₂H₂⁺ e COH₂⁺ (formaldeído). A existência do íon N₂H₂⁺ é uma explicação razoável para o fato de que a curva

TTY, designada como NO⁺ na Fig. 4.7, não decresce depois da sublimação do CO, tal como o fazem aquelas dos outros íons.

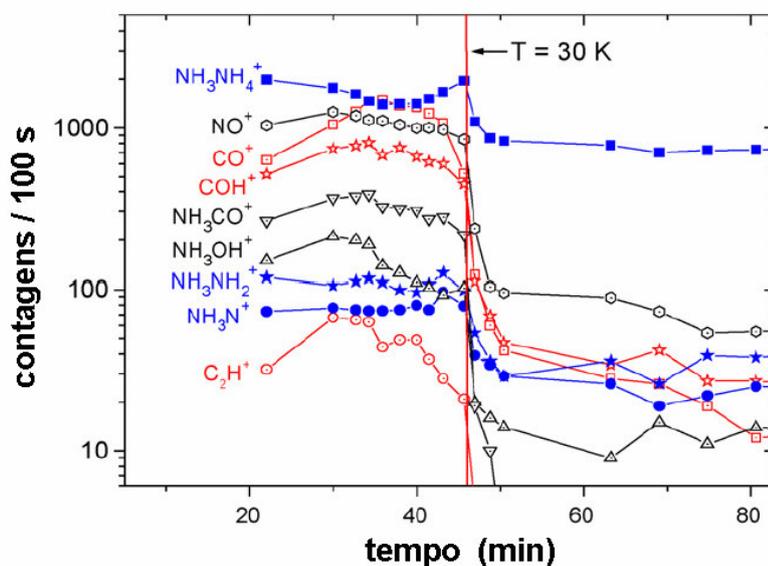


Fig. 4.7: Curvas TTY de vários íons positivos entre 25 e 45 u. Os símbolos cheios representam os íons específicos de NH₃; os abertos, os íons de CO ou IMH.

Acima da massa 50 u, as possíveis combinações dos átomos de C, O e H podem ser múltiplas, dificultando a designação química dos íons híbridos. De fato, as barras finas referentes às massas altas têm um padrão contínuo de linhas no qual as linhas dos íons específicos de CO e NH₃ se encaixam. Os rendimentos dos íons híbridos positivos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Rendimentos (íon/impacto) dos IMH positivos.

Íons		CO-NH ₃ -gelo
CH _{1,2,3} ⁺		0,047
C ₂ H _{1,2,3} ⁺		0,043
C ₃ H _{1,2,3} ⁺		0,054
COH ⁺		≅ 0,1
NO ⁺		0,15
(NH ₃) _n CO ⁺		≅ 0,15
(NH ₃) _{n=1,2} OH ⁺		0,02
Total dos híbridos (%)		1,85 (35%)

O Grupo C_nH_m⁺:

Na Fig., 4.6, as séries dos íons de hidrocarbonetos CH_{1,2,3}⁺, C₂H_{1,2,3}⁺, C₃H_{1,2,3}⁺ são facilmente reconhecidas através das linhas de massa 13-15, 25-27 e 37-39 u. Note que só a linha de massa do C₂H⁺, m = 25 u, está livre de outras contribuições possíveis. Considerando o padrão espectral geral sobre a escala de massa toda, são reconhecidas algumas características periódicas. Em particular, os espaços entre as linhas de massa grossas e as barras abertas são preenchidas com linhas contendo compostos C_nH_m, tal como m = 41, 42 e 43 u, que são provavelmente uma superposição de C₃H_{5,6,7}⁺ e C₂OH_{1,2,3}⁺. Isto significa que, acima de m = 40 u, os grupos C_nH_m podem também ser grupos do tipo C_nO_mH_l.

Íons C_nO_mH_l⁺:

Na Fig. 4.8, a análise TTY estende-se a 22 íons. As linhas de massa da estrutura C_nO_mH_l⁺ provavelmente não são constituídas por contribuições superpostas dos íons específicos de CO e NH₃. As suas curvas TTY foram classificadas de acordo com a massa do íon e normalizadas a uma curva média para cada grupo. A forma da curva TTY (linha tracejada) relativa ao íon C₂H⁺ é típica para a maioria destes íons e corresponde às massas de linhas finas na Fig. 4.6. O comportamento comum do grupo é a queda no rendimento em torno de 28,5 K, antes de atingir a temperatura de sublimação do CO (30 K). Note que o comportamento da integral dos rendimentos destes 22 IMH, mostrado na Fig. 4.3, tem forma distinta das formas das outras curvas mostradas. Para massas maiores que as consideradas na Fig. 4.8, o padrão das linhas de massa do C_nO_mH_l⁺ (incluindo as linhas dos íons específicos do CO, C_nO_m⁺) continua até m = 590 u, como observado na Fig. 4.2. No espectro de barras, parcialmente mostrado na Fig. 4.6, as barras finas (referentes às massas mais altas) apresentam um padrão contínuo de linhas, nas quais as linhas dos íons específicos do CO e NH₃ se encaixam.

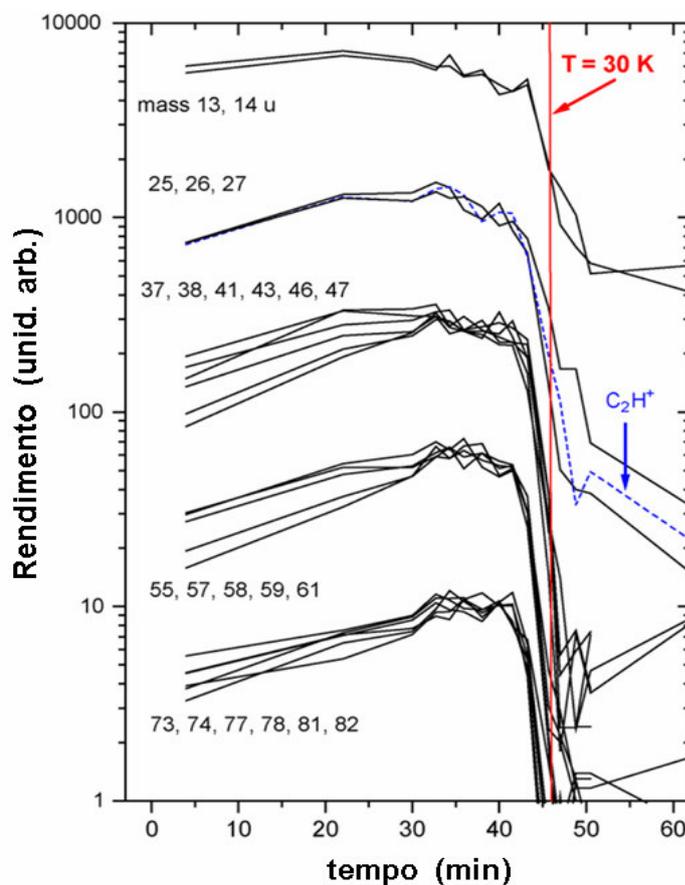


Fig. 4.8: Curvas TTY para 22 íons com a provável estrutura $C_nO_mH_l^+$.

Cada grupo foi normalizado a uma curva média do grupo

Os íons $(NH)_nCO^+$ e $(NH)_nOH^+$:

O espectro de NH₃ puro, obtido nas experiências do capítulo 3, e o espectro de referência do CO normalizado foram empregados para estimar os rendimentos integrais dos íons específicos de CO, de NH₃ e dos IMH, mostrados na Tabela 4.1. A emissão de íons NO⁺ já foi observada em experimentos anteriores com CO gelo contaminado com N₂ [22,24]. O espectro revela produtos de reações entre os íons primários C⁺, CO⁺ e OH⁺, produzidos em grande quantidade, como NH₃. Os íons híbridos, como NH₃C⁺ ou (NH₃)₂C⁺, não foram observados claramente, mas os íons NH₃OH⁺ e (NH)₂OH⁺ puderam ser identificados por meio das curvas TTY. Os membros da série (NH₃)_nCO⁺ têm rendimentos relativamente pequenos (ver Fig. 4.1) e suas linhas de massa

coincidem com aquelas da série muito fraca (NH₃)_nN₂⁺ presentes no espectro depois da sublimação do CO (ver Fig. 4.5). A Fig. 4.3 mostra a curva TTY correspondente à soma dos cinco primeiros membros da série (NH₃)_nCO⁺: ela tem o “ombro” esperado a 29 K e, acima de 30 K, apresenta uma forma parecida àquela dos íons específicos do CO. A Tabela 4.2 apresenta uma estimativa aproximada dos rendimentos da série (NH₃)_nCO⁺.

4.4

Discussão

Na seção anterior, três tipos de íons positivos ejetados do gelo de CO-NH₃ pelo impacto de FF foram identificados: íons específicos de CO, íons específicos de NH₃ e íons moleculares híbridos (IMH). Observa-se que os padrões espectrais dos dois primeiros componentes são muito parecidos àqueles observados com os gelos puros. A série de (NH₃)_nNH₄⁺, série de agregados iônicos dominante antes e depois da sublimação do CO, é formada pela união do H⁺ nos agregados de amônia, tais prótons são liberados por interação coulombiana dos íons pesados do projétil com as moléculas de amônia. Dado que a fonte tanto de prótons quanto de (NH₃)_n é a amônia presente na mistura do gelo, poder-se-ia esperar um rendimento muito mais alto de (NH₃)_nNH₄⁺ depois da sublimação do CO, uma vez que a taxa molecular do NH₃ e CO aumenta em duas ordens de grandeza depois da sublimação do CO (de 1:5 a 1: ≤ 0,05). Pelo contrário, os dados da Fig. 4.3 e da Tabela 4.1 mostram que o rendimento iônico do (NH₃)_nNH₄⁺ decresce ligeiramente depois da sublimação do CO. Uma possível explicação para esta aparente contradição é que a estrutura amorfa do NH₃ gelo formado durante a condensação seja preservada durante o processo de sublimação do CO. É muito provável que a porosidade do alvo aumente durante a sublimação, alterando tanto

o poder de freamento quanto o processo de formação e a dinâmica de ejeção dos íons secundários.

No gelo da mistura, as moléculas de CO preenchem a estrutura do sólido de NH₃, relativamente aberta [20]; assim, na interação com o projétil, o traço nuclear é formado por dois materiais: CO e NH₃. Isto explica porque o rendimento de íons específicos de NH₃ permanece quase constante e porque o rendimento iônico total dos íons positivos é maior antes da sublimação do CO que depois (ver Fig. 4.3). O rendimento iônico total cai de um fator 3 e não 5 (já que a relação na dosagem foi CO:NH₃ = 5:1), mas é importante saber que a probabilidade de captura dos prótons no (NH₃)_n e a probabilidade de neutralização dos íons primários produzidos nos gelos (misturados ou puros) também podem afetar o rendimento.

Para FF com energia de 65 MeV penetrando no gelo de CO-NH₃, os elétrons δ carregam a excitação eletrônica a ~ 45 nm dentro do material ao redor do traço nuclear (ver apêndice). No centro do traço, a energia por molécula é mais ou menos 65 eV e cai com $1/r^2$ na direção radial ou perpendicular à direção do traço [63]. A um raio de 2,5 nm, a densidade de energia é ainda 11 eV/molécula, suficiente para dissociar moléculas de CO e NH₃. Esta estimativa conduz a ter algumas centenas de moléculas dissociadas por nm (comprimento) no traço, isto é liberando uma densidade relativamente alta de C, O e H livres, sejam atômicos ou moleculares. No caso do gelo puro de CO, a alta densidade de carbono gera um espectro complexo de (CO)_mC_n⁺ acima da massa 450 u (ver Fig. 5 da ref. [24]). Um espectro parecido de íons específicos de CO é parte do espectro de massa mostrado nas Figs. 4.1 e 4.6. Seu rendimento integral é 1,5 íons por impacto, 1,6 vezes menor do que o rendimento obtido com o gelo de CO puro [24].

A dissociação de amônia fornece átomos de hidrogênio e moléculas como N, NH e NH₂ no plasma do traço. Como foi mencionado no item 3.2, no caso do NH₃ gelo, as reações entre espécies que contêm nitrogênio conduzem à produção

dos íons satélites, contribuem apenas com 3,4% do rendimento iônico total (ver Tabela 4.1). A presença de hidrogênio não ligado no plasma do traço é observada pela união de um átomo de H e os agregados da série (NH₃)_nNH₄⁺. Acima de n = 8, é observado mais de um átomo de H. Portanto, a seção transversal para a fixação de H parece ser crescente com o número de moléculas de NH₃ por agregado.

Uma pergunta pertinente é se o conteúdo de H no plasma do traço é suficiente para a formação dos íons C_nO_mH_l⁺ observados. Já foi estabelecido que o projétil considerado induz a produção de agregados iônicos do carbono, C_n⁺ e C_n⁻, bem como a dos hidrocarbonetos iônicos C_nH_{m>0}⁺, C_nH_{m=1-3}, este último identificado no regime de massa baixa com rendimentos de ≅ 0,7 e 0,005 íons/impacto, respectivamente. Em um gás quente, de alta densidade contendo átomos C e H, as reações entre espécies de C podem conduzir a C_n, e as reações entre C_n e hidrogênio a hidrocarbonetos C_nH_m. Esta descrição é feita por cálculos hidrodinâmicos de um plasma de C-H que se relaxa no vácuo por expansão adiabática [64,65]. Em princípio, a produção de hidrocarbonetos saturados é favorecida. Considerando as espécies ionizadas, observa-se uma produção preferencial de C(CH₂)_n⁺ e C_nH⁻ para n par, ambos são observados em gelos de alcanos e outros compostos de hidrocarbonetos puros [64]. No espectro apresentado, os picos de C_n[±] usualmente são os maiores do grupo C_nH_m[±]; os picos subsequentes (m = 1-3) decrescem com m (ver Figs. 4.5 e 4.8). Conclui-se que no plasma do traço o consumo de hidrogênio por colisões com o C_nCO_m é muito alto para permitir a produção de espécies com um número maior de aductos de hidrogênio. Para a relação CO:NH₃ = 5:1, a densidade relativa de hidrogênios não ligados no plasma do traço deveria ser menor do que a densidade de espécies do CO específicas. Depois da sublimação do CO, o conteúdo de CO na amostra depositada decresce em mais de duas ordens de grandeza; os íons C₂⁻, muito escassos, colidem com o gás hidrogênio de densidade relativamente alta e um

pico intenso de C₂H⁻ aparece no espectro de íons negativos, oito vezes maior do que o pico do C₂⁻.

O espectro de íons negativos obtido antes da sublimação do CO (Fig. 4.9) é dominado pelos IMH, particularmente pelo mais intenso e mais estável íon cianeto CN⁻ (0,05 íons/impacto) e pelo menos intenso CNO⁻ (0,02 íons/impacto). Ambos parecem reagir com várias espécies do plasma (Fig. 4.9) incluindo o HCN. A identificação dos três primeiros membros da série de agregados (NCN)_nCNO⁻ sugere a produção de cianeto de hidrogênio em quantidades relativamente altas. Baseado nisto, prevê-se a ocorrência da reação $\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$.

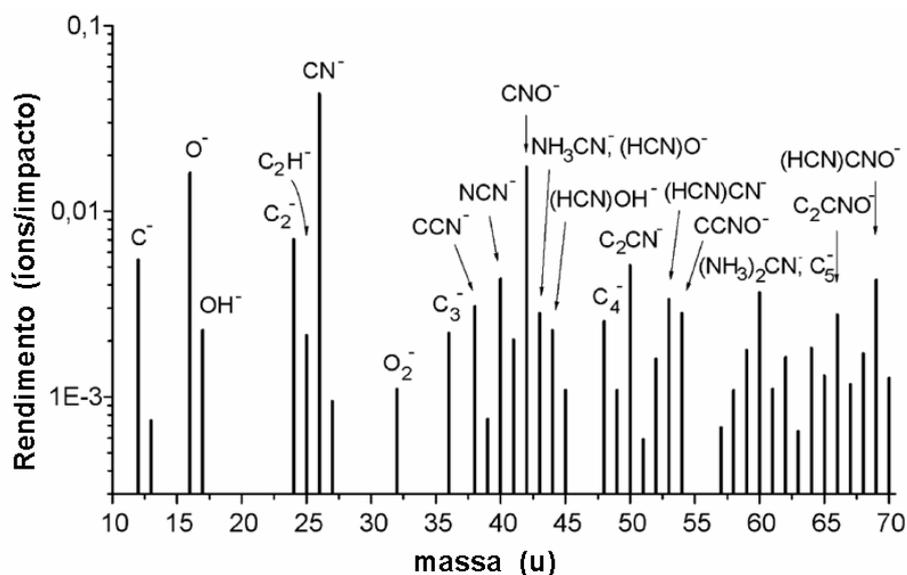


Fig. 4.9: Espectro de massa de íons negativos obtido antes da sublimação do CO ($T = 25 \text{ K}$). Propõe-se uma fórmula química para as espécies acima de 36 u.

Os íons C⁺ e CO⁺, os dois principais cátions produzidos por impacto de íons pesados no CO gelo [24,62], não reagem preferencialmente com moléculas de NH₃. Tal reação produziria a espécie NH₃C⁺ (massa 29 u), mas como a curva TTY que corresponde a esta massa (ver Fig. 4.7) não apresenta uma contribuição substancial de íons moleculares contendo NH₃, sugere-se a formação do íon

COH⁺. Dado que a série (NH₃)_nCO⁺ tem rendimento relativamente baixo (~0,15 íons/impacto), grande parte do rendimento iônico total, quando CO: NH₃ = 5:1, é devido aos íons CO específicos (formados em particular pelas três séries de agregados C_n) e aos íons híbridos com estrutura C_nO_mH_l⁺; a contribuição da última série é 35% do rendimento iônico total.

4.5

Conclusões

Os resultados da presente investigação experimental informam sobre a produção de íons moleculares híbridos (IMH) no plasma do traço nuclear. Os resultados foram deduzidos principalmente a partir do espectro de massa de íons secundários positivos ejetados de um alvo de CO-NH₃ gelo bombardeado por FF do ²⁵²Cf. Os espectros foram obtidos em função da temperatura entre 25 e 70 K, faixa que inclui a sublimação do CO gelo, em torno de 30 K.

A procura por IMH teve sucesso. Perto de 1/3 do rendimento iônico total (5,2 íons/impacto) corresponde a espécies iônicas orgânicas tendo a estrutura C_nO_mH_l⁺. Os IMH positivos, que contém N ou NH₃, são relativamente raros: o rendimento deles é ~ 6% do rendimento total dos íons positivos. Só alguns íons orgânicos como os hidrocarbonetos C_{n≤3}H_{1,2,3}⁺ podem ser identificados na região de massa baixa. Contudo, o padrão espectral contínuo dos IMH indica que são gerados e ejetados outros íons com rendimentos baixos como o CH₄⁺ (metano), COH₂⁺ (formaldeído) ou CH₃OH⁺ (metanol). Os reagentes básicos são o CO, o C (produto de dissociação do CO) e os produtos de dissociação de NH₃, H e H₂. A densidade destes átomos ou moléculas no plasma do traço tem que ser grande o suficiente para permitir, por reações rápidas na fase gasosa, a geração de íons C_nO_mH_l⁺ com massas tão grandes como 500 u. A densidade relativa do H atômico

no plasma do traço não é, contudo, suficientemente grande para permitir a produção preferencial de hidrocarbonetos saturados como o (CH₂)_nC⁺ e o C_nH⁺. Acima de 500 u, o espectro positivo de IMH domina quase toda a faixa de massa.

A produção dos íons negativos é mais de uma ordem de grandeza menor do que a dos positivos. O CN⁻, íon muito estável, representa quase 20% do rendimento dos íons negativos e é formado provavelmente pela dissociação de HCN em H⁺ e CN⁻. A presença de agregados (HCN)_n indica que uma quantidade relativamente alta é formada no plasma do traço e ejetada. O rendimento total de moléculas neutras pode ser duas a quatro ordens de grandeza maior do que o rendimento de íons. Uma estimativa grosseira fornece 200 - 20 000 IMH por impacto aproximadamente no fluxo de partículas ejetadas.

Contrário ao caso do gelo CO bombardeado, onde uma densidade alta de átomos de carbono no traço nuclear foi observada, os impactos de FF no gelo CO₂ não liberam carbono livre [22,24]. É, portanto, compreensível que o espectro de massa obtido com o gelo CO₂-H₂O (1:1) exiba um rendimento muito baixo de agregados C_n⁺ ou de hidrocarbonetos leves como C₂H₃⁺ (ver Fig. 7 na ref. [62]). A contribuição principal (~ 50%) ao rendimento dos IMH vem de COH⁺ e COOH⁺, o que requer de hidrogênio no plasma do traço, mas não carbono.

Dos nossos resultados, pode-se afirmar que o CO condensado e misturado com compostos que contenham hidrogênio, como o NH₃ e H₂O, é muito mais apropriado que o CO₂ para a produção de material orgânico quando impactado por íons energéticos (MeV). Por outro lado, moléculas de CO podem ser mantidas na mistura do gelo só abaixo de 30 K. Tais regiões estão presentes no meio interestrelar como em cometas e/ou grãos, mas não são usuais em planetas ou luas do sistema solar.