

Conclusões

Este trabalho tratou basicamente do estudo dos processos decorrentes da interação de um feixe de íons pesados e multicarregados (entre os quais o Ba^{13+} é um projétil típico), produto da fissão de uma fonte de ^{252}Cf , com uma amostra de amônia sólida (NH_3). Especificamente, os estudos realizados foram:

- i) Análise do mecanismo de transferência de energia do projétil à amostra de NH_3 sólida, da formação de íons na superfície da amostra e da dinâmica de emissão dos íons estáveis.
- ii) Determinação dos rendimentos dos agregados iônicos positivos e negativos emitidos da amônia como consequência do bombardeio pelos fragmentos de fissão.
- iii) Estudo da produção de íons moleculares híbridos (IMH) no plasma do traço nuclear a partir de uma amostra contendo a mistura de amônia com monóxido de carbono.
- iv) Estudo das estruturas dos agregados iônicos dessorvidos, tanto positivos quanto negativos, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).
- v) Interpretação das medidas experimentais de um agregado típico por meio da determinação de velocidades e energias iniciais; comparação entre resultados experimentais e teóricos para estabelecer os mecanismos de dessorção presentes na interação projétil-alvo.

Para os procedimentos experimentais foi utilizado um espectrômetro de massa por tempo-de-vôo, introduzindo uma técnica apropriada para a análise de amostras gasosas condensadas a baixas temperaturas (~ 30 K) e a pressões da ordem de 10^{-8} mbar. Para a realização dos cálculos teóricos foram utilizados dois programas de computadores: um baseado no modelo de dessorção iônica SEID (*Secondary Electron Induced Desorption*) e desenvolvido no Laboratório Van de Graaff e outro, o programa comercial Jaguar 5.5 e 6.0, para o cálculo DFT.

7.1

Resultados Experimentais

Os rendimentos dos íons secundários emitidos da amônia gelo e da mistura $\text{NH}_3\text{-CO}$ gelo como consequência do bombardeio por FF foram determinados em função da temperatura.

a) NH_3 puro

Dos resultados apresentados observa-se que as distribuições dos rendimentos dos íons secundários são decrescentes quando a massa do agregado cresce, sendo bem descritas pela soma de duas exponenciais: uma descreve o regime de decaimento rápido (F) e a outra corresponde ao regime de decaimento lento (S). As distribuições dos rendimentos dos agregados iônicos positivos são proporcionais às dos negativos, tanto no regime F quanto no S, fornecendo um bom argumento para afirmar que os processos de formação de agregados iônicos positivos e negativos são os mesmos.

Estas observações apóiam o modelo baseado em dois processos simultâneos, mas não ubíquos: são os processos de recombinação e fragmentação, associados aos regimes F e S, respectivamente. O processo de recombinação acontece muito perto do traço central enquanto que as fragmentações acontecem periféricamente.

b) mistura $\text{NH}_3\text{+CO}$

A análise dos íons moleculares híbridos foi feita a partir de espectros de massa de íons secundários positivos obtidos do alvo de $\text{NH}_3\text{-CO}$ gelo. As condições experimentais foram as mesmas que as da amônia pura. O gelo foi aquecido de 25 K a 70 K, passando pela sublimação do CO gelo, em ~ 30 K.

Aproximadamente 1/3 do rendimento iônico total (5.2 íons/impacto) corresponde a espécies iônicas orgânicas tendo a estrutura $\text{C}_n\text{O}_m\text{H}_l^+$. Os IMH positivos, que contém N ou NH_3 , são relativamente raros: o rendimento deles é $\sim 6\%$ do rendimento total dos íons positivos. Só alguns íons orgânicos como os hidrocarbonetos $\text{C}_{n\leq 3}\text{H}_{1,2,3}^+$ puderam ser identificados na região de massa baixa.

Dos resultados, conclui-se que o CO condensado e misturado com compostos que contenham hidrogênio (como o NH_3 e H_2O) é mais eficiente que o CO_2 [22] para a produção de material orgânico quando impactado por íons energéticos (MeV). Por outro lado, moléculas de CO têm que ser mantidas na mistura do gelo a temperaturas abaixo de 30 K. Tais temperaturas estão presentes em objetos interestelares como cometas e/ou grãos, mas não são usuais em planetas ou luas do sistema solar.

7.2

Resultados Teóricos

Dois grupos de cálculos foram efetuados: um que corresponde àqueles baseados na Teoria do Funcional de Densidade e outro que utiliza o programa SEID.

a) DFT:

Os cálculos de DFT/B3LYP para agregados da amônia NH_3 mostraram que:

- As ligações principais dos agregados da amônia são pontes de hidrogênio; ou seja, um átomo de hidrogênio liga os dois átomos de nitrogênio de duas moléculas de amônia. Estas ligações vão ficando cada vez mais fracas a medida que o agregado cresce devido a efeitos estéricos.
- As conformações mais estáveis dos agregados, sejam positivos ou negativos, seguem um padrão compreensível: cada nova unidade de NH_3 adicionada vá formando camadas em volta de um núcleo central, seja ele um NH_4^+ , NH_2^- ou NH^+ . Uma vez completada a primeira camada ($n = 4$) começa uma segunda.
- O núcleo NH^+ apresenta uma característica especial: quando se associa com a primeira molécula de NH_3 , ele pode formar caroços do tipo $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$ ou $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$.
- Alguns agregados apresentam mais de uma configuração estável e inclusive podem formar estruturas cíclicas. É o caso, por exemplo, do

agregado $(\text{NH}_3)\text{NH}_4^+$, que apresenta três estruturas estáveis, sendo que a terceira é cíclica (ver Fig. 5.4).

O agregado forma-se em volta de uma molécula de amônia carregada (NH_4^+ , NH_2^- ou NH^+). Esta carga, que em um início é de +1 ou -1, vai se distribuindo no agregado a medida que este cresce. Mas os dados, que são apresentados na tabelas 5.1 e 5.3, mostram também que o núcleo mantém a maior parte da carga.

As estabilidades relativas das diferentes series de agregados mostra que as distribuições das abundâncias dos agregados experimentais e teóricas tem o mesmo comportamento: agregados de massas menores tem abundâncias maiores que agregados de massas altas. Na análise da energia total dos agregados (E_T), mostrada nas Figs. 5.5, 5.7 e 5.9, observa-se que retirando as energias de cada constituinte (um deles carregado) da E_T , o resultado é equivalente à energia necessária para separar uma molécula de amônia do agregado. Fazendo um ajuste por mínimos quadrados obtém-se o valor de 13.5 eV.

b) SEID

O modelo SEID foi testado pela primeira vez em um sistema projétil-alvo com alta taxa de transferência de energia (alto poder de freamento eletrônico do projétil no sólido). Nestas circunstâncias, espera-se que ionizações múltiplas ocorram em cada molécula, aumentando de forma significativa a energia de ionização média (~ 35 eV neste caso) e criando condições para desexcitações Auger. O sistema FF ^{252}Cf (65 MeV) $\rightarrow$ NH_3 apresenta um poder de freamento eletrônico ($S_e = 700 \text{ eV/\AA}$), que segundo o código TRIM é duas ordens de grandeza maior do que o freamento nuclear ($S_n = 8.7 \text{ eV/\AA}$), o que coloca o modelo SEID em um regime de aplicação de validade incontestável: muitos elétrons secundários energéticos são emitidos por impacto, criando dois traços nucleares coaxiais e de carga oposta, e produzindo ionizações na superfície do sólido.

Na sua forma atual, o modelo SEID descreve a seqüência de fenômenos complexos gerados pela interação projétil-sólido de maneira simplificada, permitindo apenas uma comparação semiquantitativa com os

dados experimentais. Não obstante, verifica-se uma concordância razoável da suas previsões com os dados experimentais: o rendimento total de dessorção iônica, a energia média de emissão e a distribuição de velocidades dos íons secundários são bem reproduzidos. A tendência de diminuir o rendimento com o aumento da massa dos agregados da amônia também é reproduzida.

Os melhoramentos a serem incorporados em curto prazo no SEID são:

- *descrição microscópica da produção de elétrons secundários.* O modelo de Bohr, usado pelo programa e descrito na Seção 6.1.2, é baseado em aproximação clássica, não leva em conta as funções de onda dos elétrons. Cálculos mais precisos, como os obtidos na aproximação de Magnus, fornecem confiável distribuição de probabilidade de ionização em função do parâmetro de impacto do projétil.
- *introdução de uma taxa de neutralização na emissão dos íons secundários.* No momento, a emissão de íons lentos periféricos é superestimada pela falta desse fator corretivo.

Para médio prazo, *um tratamento da difusão de elétrons no sólido* (e não o movimento retilíneo agora usado) deve ser incorporado.

7.3

Perspectivas

Vários desdobramentos podem ser previstos para o presente trabalho:

- 1- *Mistura da amônia com outros gases em distintas concentrações.*

Tais medidas são necessárias para um estudo mais completo da produção de íons híbridos. O acompanhamento da variação do rendimento de dessorção de determinada espécie química com a concentração de cada gás condensado é um procedimento útil na determinação da origem dessa espécie.

- 2- *Medidas de dessorção iônica induzida por outros feixes ionizantes, como feixe de nitrogênio (MeV) produzido pelo acelerador Van de Graaff ou feixe de luz síncrotron (UV ou RX) produzido pelo LNLS.*

Dado que o meio interestelar está repleto de radiações eletromagnéticas e de raios cósmicos, é necessário um banco de dados de produção de novas espécies em função do tipo ou energia do feixe ionizante. Para partículas, estas energias variam do keV ao GeV. Para fótons, as radiações vão do UV próximo ao RX duro. Novos modelos teóricos são necessários.

3- *Medidas de distribuição angular dos íons secundários emitidos.*

Cálculos com distribuições angulares representam um teste bem mais severo dos modelos teóricos (como o SEID) e exigem que a descrição de novos fenômenos seja introduzida ou que a dos já levados em conta seja aperfeiçoada. Graças a tais medidas, ambigüidades nos modelos são levantadas e predições mais precisas podem ser feitas.

4- *Medidas complementares com outras técnicas.*

Algumas outras técnicas podem ser empregadas para complementar as informações desejadas. Em particular, a análise da radiação infravermelha emitida imediatamente após o impacto do projétil no gelo informa sobre as novas ligações químicas formadas na amostra. Os espectros obtidos podem ser confrontados com os obtidos por radiotelescópios, o que permite uma comparação direta com os fenômenos astrofísicos.

=====