# 2
# Descrição Experimental

## 2.1.
## Radiometria

Os gelos foram irradiados com feixes de Ni com energias de 50 e 537 MeV. No gelo de $CO_2$, o feixe apresentava estado de carga de 11+ e nos gelos de $H_2O$, CO e de $H_2O$+CO+$NH_3$ os estados de carga foram de 13+. O gelo de CO também foi irradiado com feixes de $^{64}Ni^{24+}$ de 537 MeV. Na tabela 2.1 são apresentadas as combinações de gelo e feixe utilizadas nos experimentos realizados.

Tabela 2.1: Características dos feixes empregados para irradiar cada um dos gelos estudados

| Gelo | Feixes / Energia em MeV |
|---|---|
| $H_2O$ | $^{58}Ni^{13+}$ / 50 |
| CO | $^{58}Ni^{13+}$ / 50<br>$^{64}Ni^{24+}$ / 537 |
| $CO_2$ | $^{58}Ni^{11+}$ / 46 |
| $H_2O$+CO+$NH_3$ | $^{58}Ni^{13+}$ / 50 |

Os feixes de 50 MeV foram produzidos na linha de irradiação de baixa energia do GANIL, conhecida como IRRSUD (0,5 – 1 MeV/u). Em todos os experimentos realizados nesta linha a energia/massa do feixe utilizado foi de ~ 0,8 MeV/u. A linha SME (linha de energia média) produz feixes estáveis com energias/massa entre 4 e 13 MeV/u. No experimento onde foi irradiado gelo de CO a energia/massa utilizada foi de ~ 8,4 MeV/u. Em ambos valores de energia/massa a interação íon-sólido ocorre principalmente no regime eletrônico (figura 2.1)

O Ni é um dos constituintes do vento solar e dos raios cósmicos galáticos. Sua taxa de perda de energia cinética via transferência ao sistema eletrônico do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

alvo é aproximadamente igual àquela do Fe (o íon pesado mais abundante nos raios cósmicos) de mesma velocidade (figura 2.1). Assim, os processos físicos e químicos induzidos em sólidos por projéteis de Fe e Ni são essencialmente os mesmos. Recentemente, sua abundância relativa ao Fe foi medida por Karrer et al. (2007) como sendo Ni/Fe = 0,055. A utilização do feixe de Ni e não o de Fe deveu-se à sua disponibilidade na programação do acelerador.

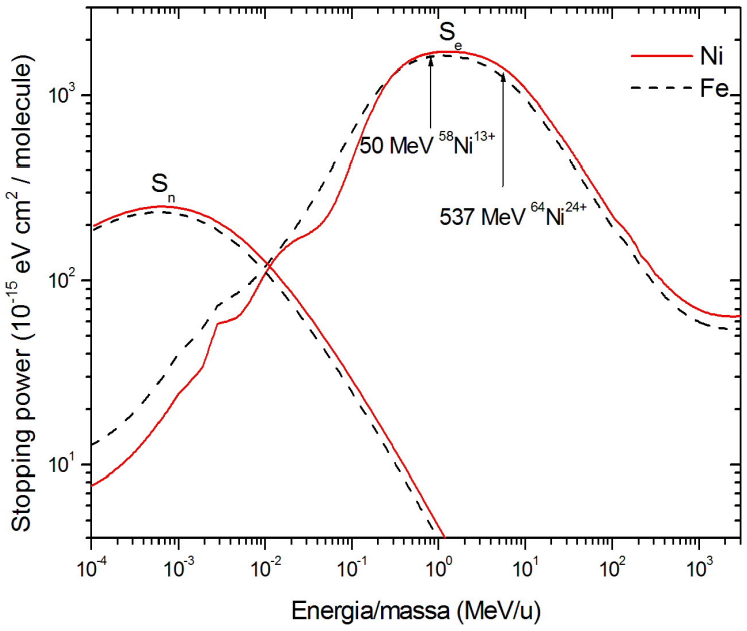


Figura 2.1 - *Stopping power eletrônico* ($S_e$) e *nuclear* ($S_n$) do Fé e do Ni sobre gelo de CO, calculados utilizando o programa SRIM (Ziegler & Biersack 2006).

O feixe de Ni sofre desvios horizontais e verticais por um conjunto de magnetos, operados por pulsos elétricos oscilantes com frequências de 3 Hz e 300 Hz, a fim de que toda a superfície do alvo seja irradiada homogeneamente. Um conjunto de fendas situado entre os magnetos e o alvo permite realizar medidas de corrente dos íons que são calibradas pelas medidas de um copo de Faraday inserido na frente do alvo. Assim, o fluxo de íons que incide no alvo é obtido a partir da corrente medida nas fendas (incerteza da ordem de 10%). Integrando o fluxo no tempo obtém-se a fluência dos íons incidentes, expressada geralmente pelo número de partículas incidentes por $cm^2$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

A fim de simular o ambiente astrofísico, os gelos foram formados em câmaras de vácuo a partir da condensação de gases em superfícies previamente esfriadas para temperaturas da ordem de 10 K. O dispositivo experimental utilizado, projetado e construído nas oficinas do laboratório CIMAP e batizado de CASIMIR (Câmara de Análise por Espectroscopia Infravermelha de Moléculas Irradiadas), permite regular a temperatura da amostra entre 12 e 300 K, irradiá-la com íons pesados e efetuar medidas de absorção infravermelha em transmissão. Ele é composto de: i) um criostato munido de um porta-amostra e de sensores de temperatura que permitem o controle da temperatura da amostra; ii) um sistema de introdução de gás e iii) uma câmara em vácuo onde as amostras são irradiadas e analisadas. As características de cada um desses componentes são descritas a seguir.

## 2.2. Criostato e porta-amostra

O criostato funciona em ciclos de compressão e expansão de hélio gasoso e é capaz de baixar a temperatura do substrato até um valor mínimo de 12 K. O criostato utilizado é fabricado por NICOLET e é do tipo APD CS 320.

O substrato é um disco de CsI com 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Ele é transparente ao infravermelho médio (10.000 $cm^{-1}$ – 200 $cm^{-1}$), possui boas propriedades mecânicas quando em baixas temperaturas e é relativamente resistente à irradiação de íons. O disco de CsI é fixado a um porta-amostra de cobre que está termicamente ligado à cabeça do criostato. A figura 2.2 ilustra os componentes do criostato e a localização do porta-amostra.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

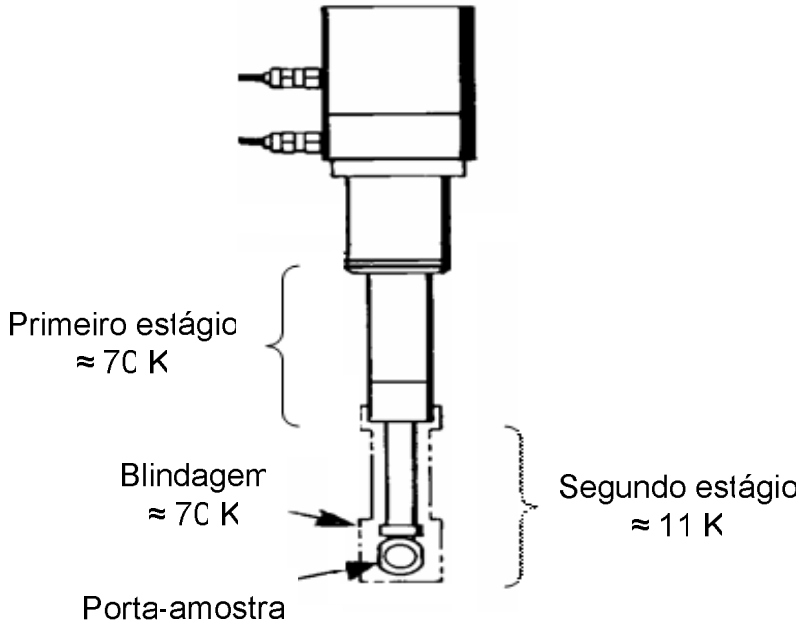


Figura 2.2 - Representação esquemática dos componentes do criostato e o porta-amostra.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

O bom contato térmico periférico entre o porta-amostra e o substrato de CsI é garantido por anéis de índio que é um metal de boa condutividade térmica a baixa temperatura. O conjunto índio – substrato – índio é inserido no porta-amostra e fixado por um flange.

Para diminuir os efeitos da radiação térmica da câmara a 300 K sobre o porta-amostra a 12 K, é instalada uma blindagem ao seu redor constituída por um cilindro protetor de cobre de 45 mm de diâmetro. A blindagem térmica é ligada ao primeiro estágio do criostato que se encontra à temperatura de 70 K. A figura 2.3 ilustra detalhes do porta-amostra e da blindagem térmica.

Dois sensores são utilizados na medida da temperatura: resistência de carbono e CLTS (Compound Linear Thermal Sensor). Eles foram previamente calibrados antes de serem fixados no porta-amostra. O sensor tipo resistor de carbono é mais sensível em baixas temperaturas porque sua resistência elétrica aumenta ao ser esfriado. O CLTS apresenta comportamento linear em todo intervalo de temperatura. Porém, dada a sua fraca sensibilidade para baixas

temperaturas, o CLTS é utilizado como medida complementar ao sensor de resistência de carbono.

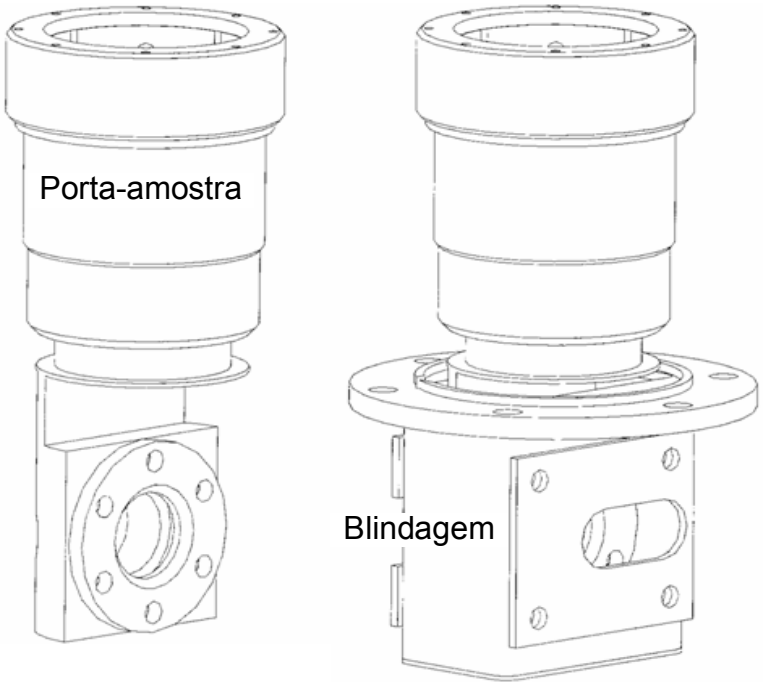


Figura 2.3 - Porta-amostra antes e depois da instalação da blindagem.

## 2.3. Câmara de análise

O conjunto criostato + porta-amostra é inserido através de um flange CF-100 na parte superior da câmara de análise. A soma das alturas do criostato e da câmara de análise é de aproximadamente 55 cm. A extremidade inferior da câmara possui janelas de ZnSe tansparentes à radiação infravermelha, um tubo móvel de 4 mm de diâmetro utilizado para introduzir o gás que será condensado sobre o substrato e uma abertura para permitir a irradiação da amostra. Todo o conjunto está instalado no compartimento da amostra do espectrômetro infravermelho como indicado na figura 2.4 e detalhado na figura 2.5. O espectrômetro IR tem dimensões de 70 cm de largura, 70 cm de profundidade e 40 cm de altura. O bombeamento, realizado por uma bomba primária (tipo seca, operando por membrana) e por uma bomba turbo molecular, permite alcançar pressão final de $10^{-7}$ mbar à temperatura ambiente e $10^{-8}$ mbar a 12 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

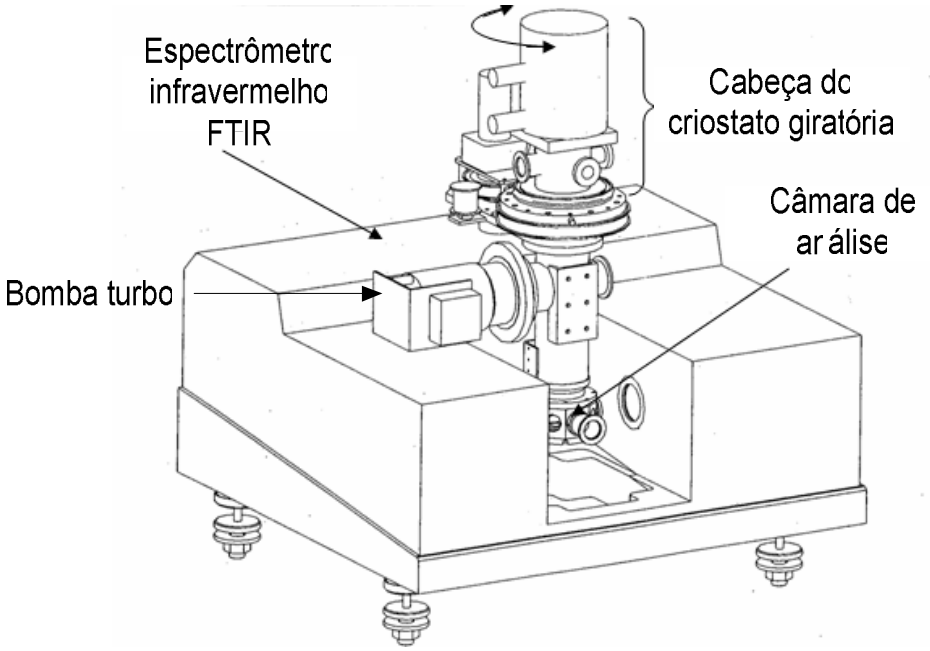


Figura 2.4 - Ilustração da montagem experimental CASIMIR. Criostato e câmara de análise inseridos no compartimento da amostra do espectrômetro FTIR.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

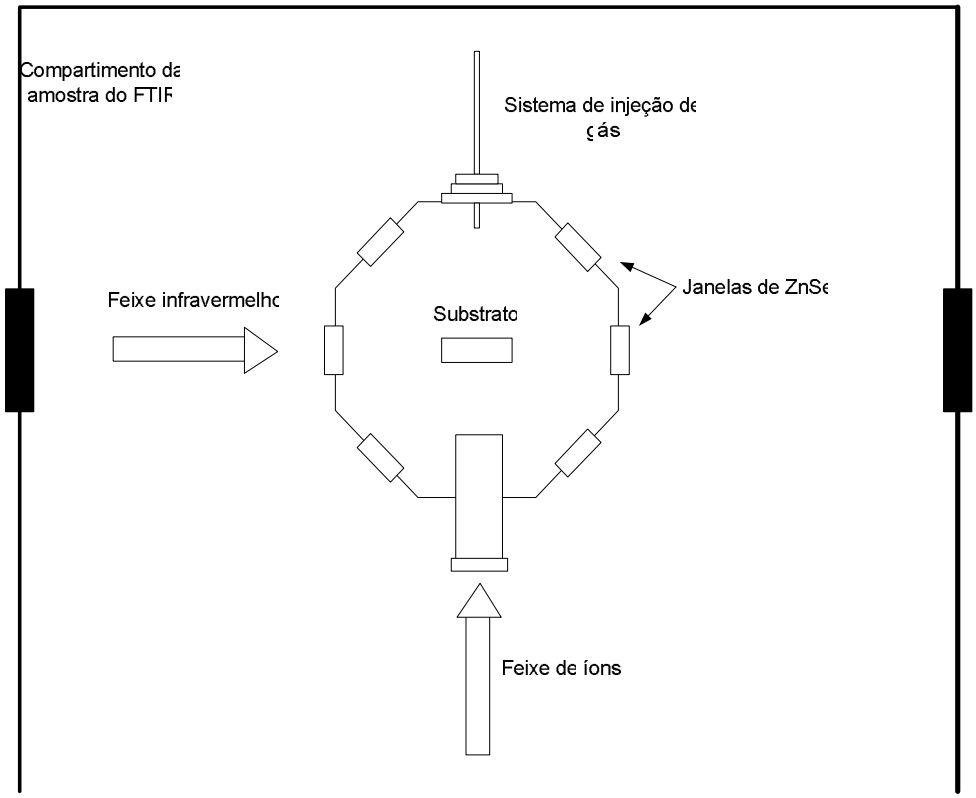


Figura 2.5 - Vista superior da posição da câmara de vácuo no compartimento da amostra do espectrômetro FTIR.

O criostato encontra-se sobre um suporte girante que permite a sua rotação entre 0° e 180° em torno do eixo vertical ao qual o porta-amostra é solidário. Três posições específicas foram utilizadas: a posição de irradiação (0°), a posição de medida de espectros (90°) e a posição de condensação de gases (180°).

Na posição de 0°, o feixe de íons incide perpendicularmente sobre a amostra. A orientação a 90° corresponde a incidência normal em relação ao feixe infravermelho do espectrômetro e permite medir a espessura do gelo a partir das interferências provocadas por suas superfícies paralelas. Finalmente, a 180° a superfície do substrato encontra-se perpendicular ao tubo de injeção de gás.

## 2.4. Pré-câmara e sistema de injeção de gás

A figura 2.6 ilustra a pré-câmara onde os gases são inseridos antes de serem injetados na câmara de irradiação. A bomba mecânica realiza bombeamento primário até a pressão de $10^{-2}$ mbar para, em seguida, a bomba turbo molecular atingir pressão de $10^{-5}$ mbar. Os gases são introduzidos em dois recipientes diferentes separados por uma válvula: o primeiro recipiente possui volume $V_1$ = 189,4 $cm^3$ enquanto que o segundo $V_2$ = 593,4 $cm^3$. O volume ocupado pela válvula, chamado volume morto ($V_m$), é de 9,47 $cm^3$ e deve ser levado em conta no cálculo do volume total. Os gases foram inseridos e as misturas preparadas nestes compartimentos para, em seguida, serem condensados sobre o substrato através do tubo móvel de deposição. Nos experimentos que envolvem substâncias puras foi utilizado o volume total ($V_t = V_1 + V_2 + V_m$ = 792,3 $cm^3$) enquanto que naqueles que envolveram duas ou mais substâncias, ambos os volumes foram utilizados. A abertura da válvula permite a mistura entre os gases dos dois compartimentos e um sistema de palhetas rotatórias permite acelerar a homogeinização da mistura. A medida de pressão é realizada por um medidor de membrana Barocel localizado no volume $V_1$.

O sistema de injeção de gás consiste num conjunto de tubos que conectam, através de válvulas, as garrafas de gases puros à uma pré-câmara misturadora e desta à câmara de análise. Uma micro-válvula de extração PHILLIPS permite

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

controlar o fluxo de gás durante a deposição e uma válvula de tipo esfera localizada a meio caminho da câmara é acionada para interromper o fluxo e impedir que o gás residual continue a ser depositado dentro da câmara durante a irradiação. O sistema de injeção termina no tubo móvel de deposição, cuja extremidade pode ser aproximada até 3 mm do substrato.

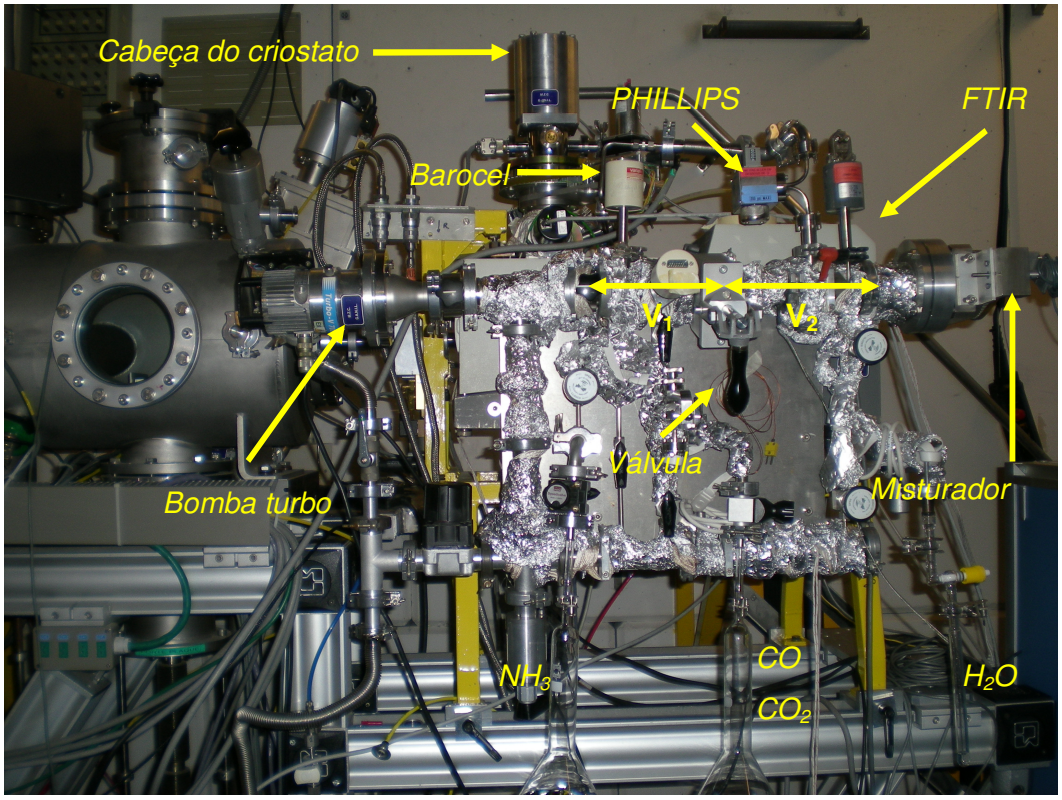


Figura 2.6 - Pré-câmara onde os gases são inseridos para o preparo de misturas.

## 2.5. Espectrometria de Infravermelho

A espectrometria de infravermelha é uma técnica de análise molecular baseada na interação da luz infravermelha com a matéria. A medida fundamental obtida é o espectro de infravermelho; ele é apresentado em um gráfico onde a intensidade da luz infravermelha absorvida é expressa em função do seu comprimento de onda (ou número de onda).

A espectrometria de infravermelha é sensível às ligações moleculares, em particular à presença de grupos funcionais de compostos orgânicos presentes na amostra.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

A principal vantagem da espectrometria de infravermelho é permitir a identificação da composição química de uma amostra. Uma vez determinados os números de onda das bandas de absorção de um grupo funcional, estes poderão ser identificados em outras amostras a partir dos espectros de infravermelho. Além disso, os espectros de infravermelho podem ser usados para determinar concentrações de certos grupos funcionais na amostra, uma vez que as concentrações são proporcionais às intensidades dos picos.

### 2.5.1. Absorbância

A radiação infravermelha pode ser absorvida ao interagir com a matéria, produzindo vibração dos átomos nas ligações químicas moleculares. Cada grupo funcional tende a absorver a radiação infravermelha aproximadamente nas mesmas freqüências em que seus átomos vibram, fazendo com que os correspondentes números de onda constituam assinaturas do grupo (com leve dependência da estrutura do resto da molécula). Isto permite não só identificar a ligação química, mas também ter informações sobre a estrutura molecular.

A maior parte dos espectros de infravermelho é representada pelos números de onda da radiação infravermelha no eixo das abscissas. O número de onda ($\kappa$), expresso em $cm^{-1}$, é definido como

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{eq. 2.1}$$

onde $\lambda$ é o comprimento de onda em cm. Em unidades de número de onda, a região da radiação infravermelha no espectro eletromagnético está compreendida entre 14000 $cm^{-1}$ e 4 $cm^{-1}$. Ela é dividida em três sub-regiões em função da proximidade à região do visível: infravermelho próximo (14000 – 4000 $cm^{-1}$), infravermelho médio (4.000 – 400 $cm^{-1}$) e infravermelho distante (400 – 4 $cm^{-1}$). A maioria das moléculas absorve no infravermelho médio e, portanto, as medidas deste trabalho estão nesta faixa do espectro eletromagnético. Convencionalmente, os números de onda nos espectros de infravermelho são representados em ordem

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

decrescente, ou seja, os números de onda maiores estão localizados no lado esquerdo do espectro. Isto significa que a energia também decresce da esquerda para a direita, uma vez que a energia e o número de onda são diretamente proporcionais. A figura 2.7 representa um espectro infravermelho de moléculas de $CO_2$ condensadas a 13 K.

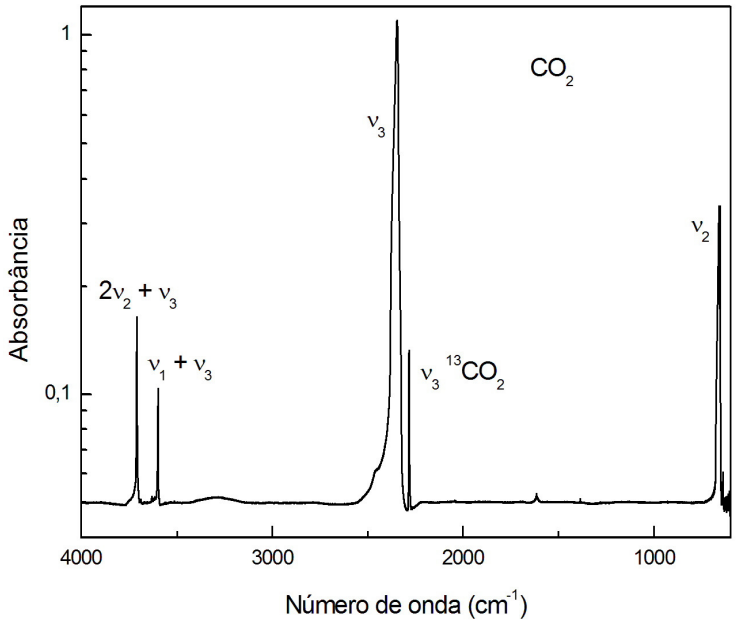


Figura 2.7 - Espectro de infravermelho de $CO_2$

A absorbância α é definida como

$$\alpha = \log(I_0 / I) \qquad \text{eq. 2.2}$$

onde I é a intensidade do feixe infravermelho transmitido e $I_0$ é a intensidade do feixe infravermelho incidente. Na prática, $I_0$ é medido na ausência da amostra e sua dependência com o número de onda corresponde ao espectro de fundo (background). O objetivo de se obter o espectro de fundo é determinar a curva de resposta do espectrômetro com κ, assim como a atenuação do substrato no espectro de infravermelho. Note que o parâmetro I contém a soma das contribuições da amostra, do instrumento e do ambiente. As razões entre $I_0$ e I para todos os números de onda eliminam as contribuições do instrumento e do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA

ambiente definindo o espectro da amostra. Pela equação 2.2, a absorbância é uma grandeza adimensional; já as bandas no espectro de infravermelho, ilustradas na figura 2.7, determinam os números de onda nos quais a amostra absorve preferencialmente a radiação infravermelha.

### 2.5.2. Espectrômetro FTIR

Resumidamente, os espectrômetros de absorção óptica no infravermelho possuem três componentes: uma fonte de luz infravermelha, um dispositivo óptico responsável pela análise do feixe e um detector de radiação infravermelha. No caso do espectrômetro tipo transformada de Fourier (FTIR), a análise dos comprimentos de onda é realizada por um interferômetro de Michelson. O deslocamento de um espelho móvel gera o interferograma do feixe infravermelho, que é a medida do sinal do detector em função do caminho ótico dentro do espectrômetro. O espectro em frequências é obtido pela transformada de Fourier do interferograma. Para se conseguir razões sinal-ruído altas, adquire-se vários interferogramas (ao todo 256) cuja média, obtida pela transformada de Fourier, fornece o espectro final. O tempo total para que o espectrômetro obtenha os 256 interferogramas é de aproximadamente 5 minutos. Os espectros de infravermelho deste trabalho foram obtidos com resolução de 1 $cm^{-1}$ e intervalo espectral de 5000 $cm^{-1}$ a 600 $cm^{-1}$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0510941/CA