



Pablo Ramón Batista Oliveira

**Dessorção iônica induzida por íons energéticos
pesados em gelos astrofísicos: H_2O , C_2H_2 , C_2H_6
e N_2O**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física, do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Dr. Enio Frota da Silveira

Co-orientador: Prof. Dr. Daniele Fulvio

Rio de Janeiro
novembro de 2022



Pablo Ramón Batista Oliveira

**Dessorção iônica induzida por íons energéticos
pesados em gelos astrofísicos: H_2O , C_2H_2 , C_2H_6
e N_2O**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Dr. Enio Frota da Silveira
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Dr. Daniele Fulvio
Istituto Nazionale di Astrofisica

Prof. Dr. Rafael Martinez Rodriguez
Universidade Federal do Amapá

Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo
PUC-RS

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
UFSC

Profa. Dra. Diana Paula de Pinho Andrade
UFRJ

Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio
Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de novembro de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Pablo Ramón Batista Oliveira

Mestre em Física pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (2018) e possui Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Ceará (2016)

Ficha Catalográfica

Oliveira, Pablo Ramón Batista

Dessorção iônica induzida por íons energéticos pesados em gelos astrofísicos: H_2O , C_2H_2 , C_2H_6 e N_2O / Pablo Ramón Batista Oliveira ; orientador: Enio Frota da Silveira ; co-orientador: Daniele Fulvio. – 2022.

124 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2022.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Gases condensados. 3. Fragmentos de fissão. 4. Agregados iônicos. 5. PDMS. 6. Tempo-de-Voo. I. Silveira, Enio Frota da. II. Fulvio, Daniele. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

Aos meus pais
Carlos e Karmem

Agradecimentos

Aos meus familiares, em especial a minha mãe, Karmem Araujo Batista, ao meu pai, Manoel Carlos Oliveira, ao meu irmão, Carlos Walewsky Batista Oliveira, por todo apoio e incentivo. A minha noiva, Maria Santos, por toda força e carinho nos momentos mais difíceis desse doutorado. Sem vocês essa tese não existiria!

Aos professores Enio da Silveira, Daniele Fulvio e Rafael Martinez, por toda orientação, paciência, dedicação e companheirismo oferecidos nessa trajetória. Posso dizer que vocês me apresentaram, através do exemplo, como ser um ótimo pesquisador, professor e boa pessoa no campo acadêmico e fora dele.

Agradeço também aos meus companheiros de grupo de pesquisa: Cíntia Aparecida, Vinicius Pessanha, Igor Pereira e Rodrigo Pereira, por toda camaradagem construída dentro e fora do laboratório. Também aos meus colegas discentes do Laboratório Van de Graaff, em especial, André Nascimento, Felipe Ptak, Jean Pereira, César Mendoza, Neileth Figueroa, Shuai Zhang, Thaís de Carvalho e Syed Hamza.

A todos os professores e professoras do Departamento de Física da PUC-Rio que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, em especial, Marcelo da Costa, Rodrigo Prioli, Tommaso Del Rosso, Wei Chen e Carla Göbel. Além de todos os funcionários do Departamento de Física, em especial, Suellen Tozetti, Nilton Gomes, Giza Dias, Eduardo Rodrigues, Marcia Arjona, Sérgio Xavier e Edson Joaquin. Obrigado pelas contribuições e paciência durante a construção desta pesquisa!

Ao Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, por proporcionar as condições necessárias para a realização deste trabalho. Também o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, gostaria também de agradecer as amizades encontradas nessa cidade maravilhosa, em especial, Jade Barreto, Miguel Luis, Luciana Ebani, Grecia Alejandra, Josie Pereira, Erick Castro, Victor Ramón, Bianca Monserrat. As conversas e apoio de todos tornaram essa trajetória de pesquisa mais leve e fluída.

Resumo

Oliveira, Pablo Ramón Batista; Silveira, Enio Frota da; Fulvio, Daniele. **Dessorção iônica induzida por íons energéticos pesados em gelos astrofísicos: H_2O , C_2H_2 , C_2H_6 e N_2O .** Rio de Janeiro, 2022. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Um espectrômetro de massa PDMS- ^{252}Cf -TOF (Time-of-Flight Plasma Desorption Mass Spectrometry) foi usado para analisar amostras condensadas de água pura e misturas de $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}$, em temperaturas entre 10 e 100 K. Os íons dessorvidos devido ao impacto foram identificados e seus rendimentos de dessorção determinados. Observa-se que a distribuição desses rendimentos em função da massa dos íons pode ser descrita pela soma de duas exponenciais. Este resultado sugere fortemente que ocorrem dois processos de formação de agregados: um, via emissão direta de fragmentos do sólido e outro, via recombinação de fragmentos na fase gasosa. Para H_2O puro, os principais agregados dessorvidos são: $((\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, O_n^+ , $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ e O_n^- . Para misturas de gelos $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6$, são observadas as séries $(\text{C}_2\text{H}_2)_n^+$ e $(\text{C}_2\text{H}_6)_n^+$. Para $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}$, as séries N_n^+ , $(\text{O})_n\text{N}_2^+$, $(\text{O})_n\text{N}_2^-$, $(\text{O})_n\text{N}_4^-$, e $(\text{N}_2)_n\text{NO}^+$ são as mais abundantes.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no nível B3LYP/6-31G**, foi usada para calcular a estabilidade molecular dos íons moleculares secundários emitidos. Cálculos para as estruturas C_2H_m^+ (com $m = 1$ a 6) geraram 26 estruturas estáveis. As curvas de estabilidade por massa/carga obtidas são comparadas com aquelas obtidas experimentalmente para os rendimentos de dessorção por massa/carga para os mesmos íons. Tal metodologia é utilizada para prever as conformações mais prováveis dos íons dessorvidos.

Palavras-chave

Gases condensados; Fragmentos de fissão; Agregados iônicos; PDMS; Tempo-de-Voo.

Abstract

Oliveira, Pablo Ramón Batista; Silveira, Enio Frota da (Advisor); Fulvio, Daniele (Co-Advisor). **Ionic desorption induced by energetic heavy ions on astrophysical ices: H₂O, C₂H₂, C₂H₆ and N₂O.** Rio de Janeiro, 2022. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A PDMS-²⁵²Cf-TOF (Time-of-Flight Plasma Desorption Mass Spectrometry) mass spectrometer was used to analyze condensed samples of pure water and mixtures of H₂O:C₂H₂, H₂O:C₂H₆ and H₂O:N₂O, at temperatures between 10 and 100 K. The ions desorbed due to the projectile impact were identified and their desorption yields determined. It is observed that the yield distributions as a function of the mass of the ions can be described by the sum of two exponentials. This result strongly suggests that two processes of aggregate formation occur: one, via direct emission of fragments from the solid and the other, via recombination of fragments in the gas phase. For pure H₂O, the main desorbed aggregates are: ((H₂O)_nH₂O⁺, (H₂O)_nH₃O⁺, O_n⁺, (H₂O)_nO⁻, (H₂O)_nOH⁻ and O_n⁻. For mixtures of ices H₂O:C₂H₂ and H₂O:C₂H₆, the series (C₂H₂)_n⁺ and (C₂H₆)_n⁺ are observed. For H₂O:N₂O, the series N_n⁺, (O)_nN₂⁺, (O)_nN₂⁻, (O)_nN₄⁻, and (N₂)_nNO⁺ are the most abundant.

Density Functional Theory (DFT), at the B3LYP/6-31G** level, was used to calculate the molecular stability of emitted secondary molecular ions. Calculations for the C₂H_m⁺ structures (with m = 1 to 6) generated 26 stable structures. The stability curves per mass/charge obtained are compared with those obtained experimentally for the desorption yields per mass/charge for the same ions. Such methodology is used to predict the most likely conformations of the desorbed ions.

Keywords

Condensed gases; Fission fragments; Ion clusters; Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS; Time-of-Flight.

Sumário

1	Introdução	18
1.1	Objetivos	20
1.2	Estrutura do manuscrito	21
2	Materiais e Métodos	22
2.1	Ionização por dessorção	22
2.2	Propriedades dos gelos astrofísicos	29
3	Resultados Experimentais	31
3.1	Formação de íons secundários	31
3.2	Dependência da dessorção iônica com a nuclearidade	50
3.3	Dependência da dessorção iônica do gelo de H ₂ O com o tempo de deposição	59
3.4	Dependência da dessorção iônica com a temperatura da amostra	60
4	Modelagem por mecânica quântica	73
4.1	Análise da Estabilidade Molecular por Mecânica Quântica	73
4.2	Método	74
4.3	Resultados	79
5	Discussão	88
5.1	Agregados	88
5.2	Agregados de água (H ₂ O) _n	92
5.3	Agregados de oxigênio O _n	95
5.4	Agregados de nitrogênio N _n	97
5.5	Preferência pela formação de agregados	98
5.6	Modelo de emissão de agregados (Regimes Rápido e Lento)	101
5.7	Implicações astrofísicas	103
5.8	Sumário	107
6	Conclusão	108
6.1	Resultados Experimentais	109
6.2	Resultados Teóricos	110
6.3	Perspectivas futuras	111
7	Referências bibliográficas	113

Lista de figuras

- Figura 2.1 Esquema representando os eventos que ocorrem durante a dessorção iônica. O feixe de íons primários incide na superfície da amostra causando a dessorção e formação de íons secundários. 23
- Figura 2.2 Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massa por de tempo-de-vo. Íons dessorvidos mais pesados levam mais tempo para chegar ao detector, pois todos chegam nele com a mesma energia cinética, qU . 26
- Figura 2.3 (a) Fotografia da câmara ^{252}Cf -PDMS utilizada para a obtenção dos dados experimentais apresentados nessa tese. (b) Visão de dentro da câmara, com as posições da entrada de gás, do detector *start* e fonte ^{252}Cf . (c) Equipamento sob a perspectiva do detector *start*, mostrando a parte de trás do alvo, de onde são extraídos os elétrons secundários, e posições da entrada de gás e da fonte de ^{252}Cf para referência. 27
- (a) Visão exterior do ^{252}Cf -PDMS 27
- (b) Visão por cima do ^{252}Cf -PDMS 27
- (c) Visão lateral do ^{252}Cf -PDMS 27
- Figura 2.4 Diagrama do ^{252}Cf -PDMS TOF mostrando onde os íons secundários são formados, acelerados, separados e detectados. 28
- Figura 3.1 Distribuição de massa de íons secundários positivos em função da razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação do gelo de H_2O (Superior). Rendimento de dessorção dos íons positivos (RIP) (Inferior). 34
- Figura 3.2 Distribuição de massa de íons secundários positivos com a relação massa / carga até 100 u, emitidos pela mistura de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ irradiada (Superior). Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) (Inferior). $T = 10\text{ K}$. 34
- Figura 3.3 Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) para a subtração dos espectros de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e H_2O . $T = 10\text{ K}$. 35
- Figura 3.4 Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) (Inferior). $T = 10\text{ K}$. 36
- Figura 3.5 Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) para a subtração dos espectros de $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ e H_2O . $T = 10\text{ K}$. 36
- Figura 3.6 Distribuição de massa de íons positivos dessorvidos com a relação massa / carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) (Inferior). $T = 10\text{ K}$. 37
- Figura 3.7 Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) usado para a subtração dos espectros de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ e H_2O . 38
- Figura 3.8 Distribuição de massa de íons secundários negativos, com a razão massa/carga até 100 u, emitidos durante a irradiação do gelo de H_2O (Superior). Rendimento de dessorção dos íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10\text{ K}$. 39

- Figura 3.9 Distribuição de massa de íons secundários negativos em função da razão massa-carga até 100 u e correspondentes à dessorção induzida pela irradiação da mistura de $C_2H_6:H_2O$ por FF (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10$ K. 40
- Figura 3.10 Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) usado para a subtração dos espectros de $C_2H_6:H_2O$ e H_2O . 40
- Figura 3.11 Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $C_2H_2:H_2O$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10$ K. 41
- Figura 3.12 Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN). O espectro foi usado para a subtração dos espectros de $C_2H_2:H_2O$ e H_2O . 42
- Figura 3.13 Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $N_2O:H_2O$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10$ K. 42
- Figura 3.14 Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) para a subtração dos espectros de $N_2O:H_2O$ e H_2O . 43
- Figura 3.15 Rendimento de dessorção de íons positivos (Superior) e negativos (Inferior) ejetados pela irradiação do gelo de H_2O . Agregados de água (H_2O) ligados aos radicais H_3O^+ , C^+ , O^- e OH^- são identificados. $T = 10$ K. 45
- Figura 3.16 Distribuições de rendimentos de dessorção de íons secundários positivos e negativos com a razão massa/carga até 100 u. Os íons secundários foram emitidos pela irradiação da mistura de $C_2H_6:H_2O$ (os dois espectros superiores) e $C_2H_2:H_2O$ (os dois Inferiores). 46
- Figura 3.17 Distribuições de rendimentos de dessorção de íons secundários positivos para os gelos de C_2H_6 e C_2H_2 correspondentes as regiões: CH_n^+ (Superior) e $C_2H_n^+$ (Inferior). 47
- Figura 3.18 Distribuições de rendimentos de dessorção de íons secundários positivos e negativos em função da razão massa/carga até 100 u. Os íons secundários foram emitidos pela irradiação da mistura de $N_2O:H_2O$. 49
- Figura 3.19 Distribuição de rendimentos de dessorção para N_n^+ . A distribuição foi ajustada pela soma das duas exponenciais descritas pela equação 3-1. 52
- Figura 3.20 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(N_2)_nNO^+$. A distribuição foi ajustada pela soma das duas exponenciais descritas pela equação 3-1. 52
- Figura 3.21 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nH_3O^+$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais decrescentes. 53
- Figura 3.22 Distribuição de rendimentos de dessorção da série $(H_2O)_nC^+$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 54
- Figura 3.23 Distribuição de rendimentos de dessorção para O_n^- . A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 55
- Figura 3.24 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nO^-$. A distribuição foi ajustada por uma exponencial. 55
- Figura 3.25 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nOH^-$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 56

- Figura 3.26 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(C_2H_2)_n^+$, proveniente da irradiação dos gelos de $C_2H_2:H_2O$ e $C_2H_6:H_2O$. A distribuição pode ser ajustada pela soma de duas exponenciais discutidas na equação 3-1. 57
- Figura 3.27 Distribuição de rendimentos de dessorção para N_n^+ , proveniente da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 58
- Figura 3.28 Distribuição de rendimentos de dessorção das séries O_n^+ (esquerda) e O_n^- (direita), proveniente da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 59
- Figura 3.29 Distribuições de rendimentos de dessorção para $(O)_nN_2^+$, $(O)_nN_2^-$ e $(O)_nN_4^-$, provenientes da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. Apenas a primeira distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 60
- Figura 3.30 Evolução do rendimento de dessorção do H_3O^+ em função do tempo (em horas). 61
- Figura 3.31 Variação do espectro de massa para o gelo de H_2O com a temperatura, no intervalo de 40-130 K. 62
- Figura 3.32 Soma dos espectros de massa para o gelo de H_2O . Espectros com temperatura entre 44 – 79 K (Superior), e espectros com temperaturas entre 84 – 131 K (Inferior). 62
- Figura 3.33 Subtração dos espectros de massa apresentados na figura 3.32. Espectro obtido no intervalo 84 – 131 K menos o espectro obtido no intervalo 44 – 79 K (Superior), e a subtração com ordem inversa (Inferior). 63
- Figura 3.34 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nH_2O^+$ e $(H_2O)_nH_3O^+$. Houve subtração de espectro fundo. A distribuição de $(H_2O)_nH_3O^+$ foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 64
- Figura 3.35 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nH_2O^+$ e $(H_2O)_nH_3O^+$. Não houve subtração do espectro de fundo. A distribuição de $(H_2O)_nH_3O^+$ foi ajustada pela soma de duas exponenciais. 65
- Figura 3.36 Subtração dos espectros de massa 1 e 2. Espectro com intervalo 43 K a 79 K menos o espectro obtido no intervalo 85 K a 132 K (Superior), e a subtração com ordem inversa (Inferior). 66
- Figura 3.37 Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2 - espectro 1 e b) espectro 1 - espectro 2, omitindo-se os valores negativos. 67
- Figura 3.38 Espectro de massa para os íons secundários negativos no intervalo de temperatura de 43 K a 79 K (Superior), e 85 K a 132 K (Inferior). 68
- Figura 3.39 Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2- espectro 1 e b) espectro 1 - espectro 2, omitindo-se os valores negativos. 68
- Figura 3.40 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nH_2O^+$ e $(H_2O)_nH_3O^+$ (Superior), $(H_2O)_nO^-$ e $(H_2O)_nOH^-$ (Inferior). As distribuições foram ajustadas pela soma de duas exponenciais. 69
- Figura 3.41 Espectro de massa para os íons secundários positivos no intervalo de temperatura de 30 K a 75 K (Superior), e 80 K a 104 K (Inferior). 70
- Figura 3.42 Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2 - espectro 1 (Superior) e b) espectro 1 - espectro 2 (Abaixo), omitindo-se os valores negativos. 71

Figura 3.43 Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. A distribuição é ajustada por uma única exponencial. 72

Figura 4.1 Teoria do funcional da densidade (DFT), parte de um sistema de muitos elétrons (esquerda) para um sistema com densidade eletrônica (direita). Assim, a complexidade do sistema é reduzida, provocando aumento na velocidade computacional. 74

Figura 4.2 Rendimentos de dessorção dos íons secundários positivos emitidos pelo ciclohexano (C_6H_{12}), ciclohexeno (C_6H_{10}), 1,3-ciclohexadieno (C_6H_8), benzeno (C_6H_6) (Betts et al.), metanol (CH_4) (Andrade et al.), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2). 81

Figura 4.3 Estruturas otimizadas para as moléculas iônicas mais estáveis de C_2H_m^+ com nível B3LYP/6-31G**. 84

Figura 4.4 Função de estabilidade, em função da razão carga/massa e calculada no nível B3LYP/6-31G**, para os íons secundários positivos C_2H_m^+ . Os números romanos indicam diferentes geometrias estáveis encontradas para o íon C_2H_4^+ , sua influência na estabilidade dos seus íons vizinhos e na distribuição de estabilidade como um todo. 86

Lista de tabelas

Tabela 3.1 Disposição dos espectros de desorção adquiridos. Onde (+) para cátions e (-) para ânions. 33

Tabela 4.1 Energia eletrônica corrigida pela energia vibracional de ponto zero, e para o estado de spin das estruturas mais estáveis das moléculas $C_2H_m^+$. 85

Lista de algoritmos

Lista de Códigos

Lista de Abreviaturas

MS – Espectrometria de Massa

PDMS – Espectrometria de Massa por Dessorção de Plasma

TOF – Tempo-de-Voo

²⁵²Cf – Califórnio-252

FF – Fragmentos de Fissão

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

ES – Equação de Schrödinger

ATM – Atmosfera

*Ninguém entra em um mesmo rio uma
segunda vez, pois quando isso acontece já não
se é o mesmo, assim como as águas que já
serão outras.*

Heráclito de Éfeso, Título desconhecido.

1

Introdução

Nas últimas décadas, um grande número de missões espaciais foram realizadas (por exemplo, *Deep impact*, *LCROSS*, *Chandrayaan-1*, *Stardust*, *Hayabusa*, *MESSENGER*, *DAWN*, *Rosetta*, *Cassini*, *New Horizon*), missões essas que tinham como objetivo estudar os diferentes corpos, condições e ambientes do sistema solar. O grande volume de dados obtidos contribuiu para aumentar enormemente nosso conhecimento sobre os processos físicos e químicos que atuam no sistema solar e além. Estes processos são genericamente conhecidos como "intemperismo espacial". Com o intuito de entender como esses processos ocorrem, suas possíveis causas e consequências, seu estudo em ambientes controlados de laboratório possibilita o acesso a informações de grande relevância.

Um dos tipos de processo de intemperismo espacial é a colisão de raios cósmicos (íons de keV - GeV) com a superfície de corpos do sistema solar. Um cenário semelhante também é observado pelas nuvens de gases condensados do meio interestelar sob baixas condições de pressão e temperatura. Algumas perguntas surgem: Qual é o processo mais provável de emissão dos íons secundários e neutros que irão povoar as exosferas desses corpos? Como determinar a estrutura do íon detectado através da sua abundância relativa? Qual é o efeito de diferentes misturas de gases condensados para a formação de novas espécies moleculares durante essa interação?

Algumas respostas são obtidas através da compreensão dos mecanismos de interação entre o íon primário e o sólido, através do processo de emissão dos íons secundários, e através da sua abundância relativa.

Nesse contexto, o foco dessa tese é o estudo das modificações físico-químicas geradas pelo bombardeamento de íons energéticos em gases condensados de interesse astrofísico. Essa tese trata mais especificamente sobre a irradiação por fragmentos de fissão, com energias próximas de 65 MeV, provenientes da fonte radioativa de Califórnio-252, de misturas sólidas de água (H₂O) com as moléculas C₂H₂, C₂H₆ e N₂O.

Essas amostras foram escolhidas por serem gelos de interesse astrofísicos, ou seja, espécies voláteis que condensam a $T < 273$ K sob baixas pressões, que já foram ou que poderiam ser encontrados no ambiente espacial. No sistema solar estes gases condensados estão presentes com uma grande diversidade de composição na forma de mantos superficiais gelados em vários objetos, como asteroides, cometas (SCHMITT; BERGH; FESTOU, 1998; STRAZZULLA,

2011), alguns planetas e suas luas (GUDIPATI et al., 2013). Gelos astrofísicos podem ser encontrados no meio interestelar, como por exemplo, em nuvens frias e densas, onde a temperatura dos grãos de poeira cósmica pode chegar abaixo de 10 K (BARROS et al., 2017). A essa temperatura, átomos e moléculas podem aderir (adsorver) na superfície dos grãos, formando um revestimento de gelo (GIBB et al., 2004).

Em ambientes siderais, gases condensados interplanetários ou interestelares sofrem contínuo bombardeio por raios cósmicos, o que desempenha um papel crucial na evolução da complexa química do Sistema Solar e do meio interestelar. Em um contexto mais amplo houve, nas últimas décadas, uma melhor compreensão sobre a composição dos grãos de gelo interestelar e da sua importância na evolução química do meio interestelar (ALLAMANDOLA et al., 1999). Neste tipo de investigação os espectros de análogos obtidos em laboratório desempenham um papel fundamental (STRAZZULLA et al., 2002; MOORE; HUDSON, 2005; BENNETT; PIRIM; ORLANDO, 2013).

A principal molécula de interesse utilizada no presente estudo é a molécula de água, em virtude da sua grande abundância nos ambientes espaciais citados (BENNETT; PIRIM; ORLANDO, 2013). Com efeito, neles encontram-se misturas de H_2O com moléculas de outros compostos químicos. Em particular a molécula de C_2H_6 foi observada em água em asteroides, centauros, objetos de disco dispersos, objetos transnetunianos e planetas do Sistema Solar (RIDGWAY, 1974; GILLET; FORREST, 1974; HANEL et al., 1981).

Moléculas contendo a ligação C-H, principalmente aquelas com a estrutura C_2H_m , com m variando de 2 a 6, já foram detectadas na fase gasosa, sublimadas a partir do núcleo frio do cometa C / 1996 Hyakutake (MUMMA et al., 2016). Tal descoberta despertou o interesse astrofísico por tais hidrocarbonetos, para entender a sua relação com gelos pré-solares (STRAZZULLA et al., 2002). O estudo da interação de raios cósmicos com hidrocarbonetos condensados pode fornecer informações preciosas sobre a participação de hidrogênio atômico e molecular na síntese de moléculas mais primitivas, e complexas, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) (KAISER; ROESSLER, 1998).

Gelos que contêm nitrogênio são importantes devido a sua diversidade reativa (CHARNLEY; EHRENFREUND; KUAN, 2001). Entre todas as moléculas detectadas na fase gasosa do meio interestelar, aproximadamente 40 % contêm nitrogênio, sugerindo que este átomo possui um papel importante na produção de uma variedade de moléculas complexas (JAMIESON et al., 2005). Em particular as moléculas que contêm N-O são consideradas impor-

tantes precursoras astroquímicas de espécies pré-bióticas. Portanto é evidente que a compreensão da química do nitrogênio e do oxigênio no espaço pode nos fornecer a ligação entre espécies pré-bióticas e a evolução química dos mantos de grãos interestelares, cometas e superfícies congeladas de corpos do sistema solar (BARROS et al., 2017).

Devido a alta abundância do carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio no Universo, esses átomos são encontrados na composição de grande número de espécies moleculares existentes em ambientes astrofísicos, o que também explica porque são considerados entre os elementos essenciais dos organismos vivos. Devido a este fato, o estudo da evolução química de misturas moleculares, que contém estes elementos, induzida por bombardeio de raios cósmicos, é também útil na compreensão dos processos pelos quais novas espécies moleculares neutras e ionizadas podem ser produzidas no espaço construindo-se na fase inicial de uma síntese molecular capaz de formar moléculas pré-bióticas.

No presente trabalho foram obtidos espectros de massa dos íons secundários dessorvidos das amostras condensadas citadas acima, através da técnica de Espectrometria de massa por dessorção de plasma induzida pelo califórnio-252 (PDMS - *Plasma Desorption Mass Spectrometry*). Também foi investigada a estabilidade desses íons secundários, e o que isso significa para a compreensão dos resultados experimentais, através da teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*).

1.1

Objetivos

Os principais objetivos do presente trabalho são:

- Identificar as espécies moleculares emitidas como íons secundários em decorrência do impacto dos fragmentos de fissão do califórnio-252 nas amostras condensadas de mistura de H₂O com C₂H₂, C₂H₆ e N₂O.
- Determinar os rendimentos totais de dessorção para os agregados iônicos produzidos pelo impacto, e propor uma dinâmica de dessorção a partir dos rendimentos em função da nuclearidade.
- Determinar os rendimentos de dessorção em função da temperatura, para compreender os efeitos da temperatura da amostra na dessorção dos agregados iônicos individuais.
- Calcular a estabilidade molecular dos íons moleculares secundários emitidos, e propor uma metodologia para identificar a provável conformação das moléculas iônicas detectadas.

1.2

Estrutura do manuscrito

O Capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas e as propriedades físico-químicas dos gelos astrofísicos aqui estudados. O Capítulo 3 apresenta os resultados das medições e o Capítulo 4 expõe os resultados dos cálculos teóricos de estabilidade. No Capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos, o modelo utilizado para a emissão de agregados e as principais implicações astrofísicas. Por fim, as conclusões obtidas estão listadas no Capítulo 6.

2

Materiais e Métodos

Nesse capítulo são apresentados os materiais que foram irradiados no presente trabalho e as metodologias para a irradiação, medições e análises. Propriedades relevantes de tais materiais, que são análogos a gelos astrofísicos, são discutidas. Em um primeiro momento, são abordados o processo de dessorção utilizado para gerar íons secundários e a técnica de espectrometria de massa por tempo de voo usada para identificá-los. São avaliados os efeitos da temperatura da amostra na dessorção iônica e, finalmente, as estruturas moleculares dos gelos condensados irradiados são analisadas.

2.1

Ionização por dessorção

A ionização por dessorção ocorre quando a superfície da amostra é irradiada por feixes energéticos de partículas ou fótons, ditos feixes primários. Esses feixes induzem dessorção iônica da superfície da amostra, isto é, geram a emissão de íons secundários e espécies neutras para a fase gasosa, que para serem detectados e analisados, são acelerados por campos elétricos ou magnéticos externos.

Essa técnica utiliza feixes com energias da ordem do keV ao GeV como forma de bombardeamento da amostra. Toda essa energia primária não é transferida exclusivamente para a superfície da amostra, onde causaria a destruição completa das espécies moleculares iônicas (LYON, 1985). De outro modo, a energia é transferida paulatinamente ao longo da trajetória do projétil, mediada por processos de absorção, excitação e relaxamento representados esquematicamente na figura 2.1 a seguir.

O feixe primário penetra na superfície da amostra e parte da sua energia é absorvida, gerando uma excitação vibracional e eletrônica do sólido. As moléculas da amostra próximas ao ponto de impacto são emitidas da superfície como partículas neutras e iônicas com energia cinética relativamente alta. Ao mesmo tempo, a energia do feixe primário é dissipada e convertida para promover excitações vibracionais. Para sítios distantes do ponto de impacto, ocorre a dessorção de radicais iônicos, de pequenos e estáveis fragmentos iônicos, além de moléculas neutras ou ionizadas inteiras do material. Apesar do espectro de massa dessa técnica nos fornecer como informação principal a abundância dos íons atômicos e fragmentos iônicos, ele também nos fornece informação sobre a estrutura molecular e de agregados de massa maior.

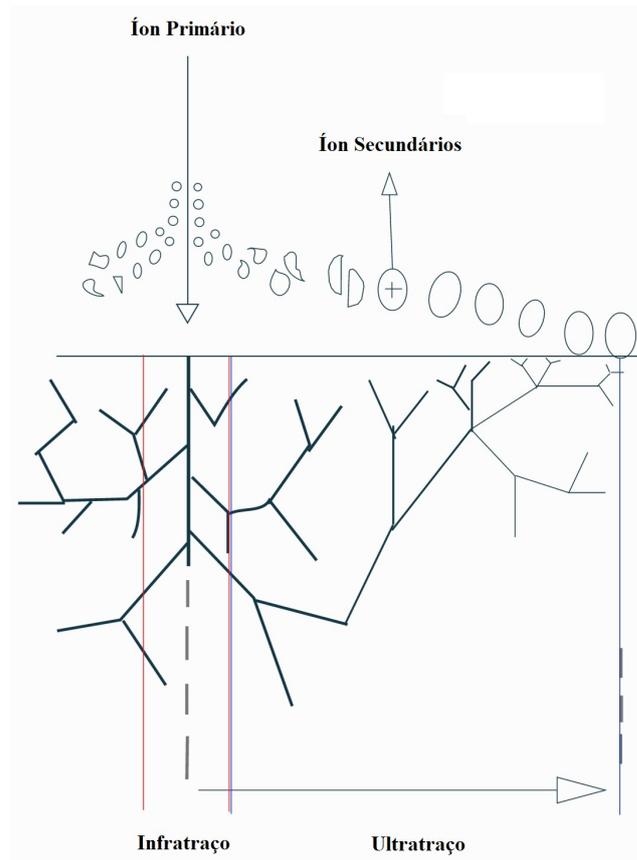


Figura 2.1: Esquema representando os eventos que ocorrem durante a dessorção iônica. O feixe de íons primários incide na superfície da amostra causando a dessorção e formação de íons secundários.

Apesar do modelo acima explicar fenomenologicamente os processos que ocorrem na amostra irradiada, a discussão sobre o assunto ainda não está encerrada. Por exemplo, existem dúvidas se os íons moleculares secundários são formados e dessorvidos diretamente da superfície, ou se são formados na fase gasosa depois da dessorção (MCCLOSKEY, 1990). Além disso, existe a possibilidade de formação de moléculas iônicas dentro do infratraço, região positiva muito próxima em torno ao traço do projétil e emissora de elétrons secundários, apesar dele ser uma região abaixo da superfície. O infratraço é caracterizado por ter temperaturas mais elevadas, no entanto, a dessorção de fragmentos dessa região é menos provável à medida que se aumenta o tamanho da espécie, já que se deve levar em conta a difusão deste até a superfície.

Apesar do processo não ser totalmente compreendido, a dessorção pode ser definida como emissão de espécies estáveis e metaestáveis, além de fragmentos iônicos provenientes de amostras não voláteis condensadas devido a um único evento. Daí a utilização desse tipo de irradiação para simular eventos de irradiação por raios cósmicos de gelos astrofísicos.

2.1.1

Espectrometria de massa (MS)

Espectrometria de massa é uma técnica analítica usada para medir a razão massa/carga de íons livres. Os resultados dessas medições são apresentados na forma de um espectro de massa, um gráfico que apresenta a abundância dos íons secundários (o número de íons detectados) em função da razão massa/carga. Essa técnica é amplamente utilizada para diversos tipos de amostras tanto de uma única substância, como para misturas complexas. É usada para diferentes finalidades, em particular para determinar a assinatura elementar da amostra, as massas de determinadas partículas, moléculas e fragmentos moleculares, ou ainda para identificar a estrutura de moléculas e compostos (HOFFMAN, 2007).

Na MS, a amostra pode estar nos estados sólido, líquido ou gasoso. Moléculas são então ionizadas, como por exemplo através do bombardeamento por íons pesados. Dependendo do método de irradiação, as espécies emitidas podem ser ionizadas sem se fragmentar ou podem se dissociar em mais fragmentos ionizados. Após a emissão, esses fragmentos são separados de acordo com a razão massa/carga, seja através da aceleração por campos elétrico ou magnético, onde os íons com a mesma razão massa/carga sofrem a mesma aceleração linear ou radial (deflexão). Os íons analisados são então detectados por diferentes tipos de detectores, como por exemplo, por um *microchannel plate* (MCP) que é composto por duas ou três placas multiplicadoras de microcanais de elétrons. O resultado da detecção é então apresentado como um gráfico de abundância versus tempo-de-voo; através da calibração do espectro, o gráfico pode ser apresentado em função da razão massa/carga, permitindo a identificação dos íons (DOWNARD, 2004).

O processo de obtenção do espectro de massas pode ser assim descrito:

- Produção de íons a partir da amostra excitada por uma fonte de ionização;
- Separação desses íons, de acordo com sua razão massa/carga, dentro do analisador de massa;
- Detecção dos íons que emergem do analisador e medição da sua abundância com um detector, que irá transformar cada detecção em um sinal elétrico;
- Processamento do sinal do detector que é então transmitido ao computador, utilizando esses dados para a construção do espectro de massa.

Nas próximas subseções serão apresentadas as técnicas utilizadas nos dois primeiros itens, descritos acima, para a obtenção dos dados experimentais dessa

tese. Para o terceiro e quarto item foram utilizados dois MCP descritos acima e um transformador de sinal comercial, que tem como propósito transformar os sinais elétricos em espectro no computador. Para mais informações sobre outras possíveis técnicas utilizadas para a obtenção de um espectro de massas verificar as referências acima e, principalmente, a tese de (PONCIANO, 1998).

2.1.2

Tempo-de-Voo (TOF)

A técnica de Tempo-de-Voo (TOF - *Time-of-Flight*) é utilizado nessa tese para a identificação da razão massa/carga dos íons secundários produzidos na dessorção iônica induzida por fragmentos de fissão. a técnica TOF baseia-se no fato de se conhecer com precisão tanto o tempo de voo, a tensão de aceleração U que age sobre uma partícula carregada com carga q , como a distância L após essa aceleração. Partindo do repouso, a partícula adquire a energia cinética $qU = \frac{1}{2}mv^2$ quando entra na região sem campo elétrico; o tempo que ela necessita para percorrer L é L/v , de onde se calcula a sua razão massa/carga:

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(L/t)^2 \quad (2-1)$$

e

$$\frac{m}{q} = 2U\left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (2-2)$$

Como diferentes massas chegam com diferentes tempos-de-voo ao detector, esse método permite com que os íons emitidos pela amostra sejam analisados para cada impacto pelo íon primário. Não há uma limitação com relação ao valor máximo das massas analisadas, porém - na prática - ela aparece devido à baixa eficiência do detector para íons muito lentos (que têm massas muito elevadas ou que são acelerados por campos elétricos fracos). Para o espectrômetro utilizado, as massas típicas possíveis de serem observadas estão na faixa 1 a 1000 u. A figura 2.2 mostra esquematicamente o princípio de funcionamento de um analisador de massa do tipo TOF. O íon secundário é dessorvido da superfície da amostra, e em seguida, dependendo se sua carga é positiva ou negativa, é acelerado por um campo eletrostático entre dois eletrodos (suporte da amostra e uma grade) e lançado no tubo de voo. Íons mais pesados são mais lentos e uma separação ocorre em função da sua razão massa/carga. Os respectivos tempos-de-voo até o detector são medidos por um relógio de precisão.

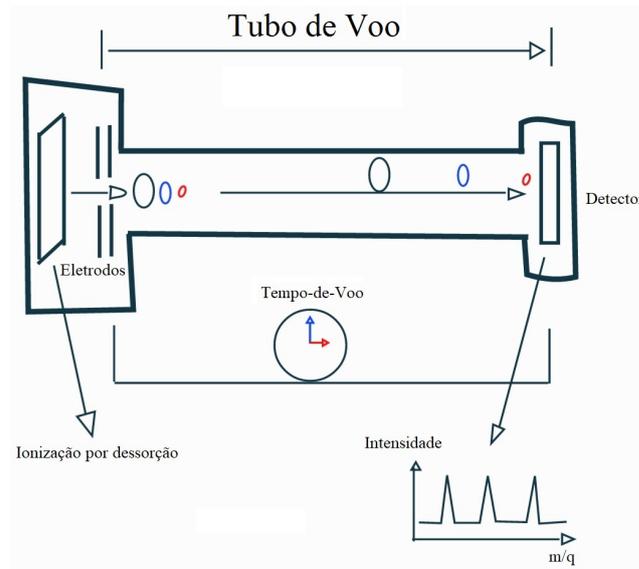


Figura 2.2: Esquema do funcionamento de um espectrômetro de massa por de tempo-de-voo. Íons dessorvidos mais pesados levam mais tempo para chegar ao detector, pois todos chegam nele com a mesma energia cinética, qU .

2.1.3

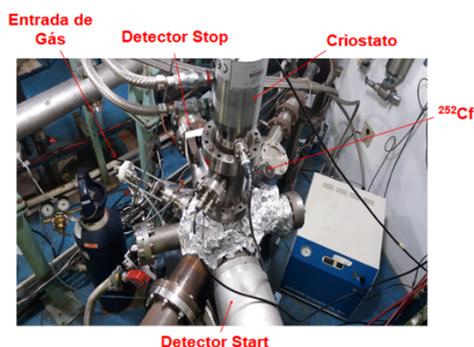
Espectrometria de massa por dessorção de plasma induzida pelo califórnio-252 (^{252}Cf -PDMS)

O ^{252}Cf -PDMS é uma técnica de dessorção iônica que utiliza fragmentos de fissão (FF) energéticos provenientes do decaimento do isótopo de califórnio ^{252}Cf , para volatilizar e ionizar micro regiões de uma amostra sólida isolante (MACFARLANE, 1983). O núcleo do ^{252}Cf decai com uma meia vida de 2,6 anos, onde 3 % do decaimento ocorre por fissão espontânea, e os outros 97 % por emissão de partículas alfa. O decaimento ocorre aleatoriamente com o tempo, e os fragmentos de fissão são emitidos isotropicamente em todas as direções. A fissão espontânea do ^{252}Cf é assimétrica em massa e em energias dos FF (porém, ambas as distribuições são muito similares). Isso significa que ocorre simultaneamente a produção de dois núcleos com massas e energias diferentes, como por exemplo o $^{142}\text{Ba}_{18}^{+}$ e o $^{106}\text{Tc}_{22}^{+}$, que possuem energias cinéticas de 79 e 104 MeV, respectivamente. Na realidade, a fissão espontânea do núcleo de ^{252}Cf produz aproximadamente 40 pares diferentes de fragmentos (SUNDQVIST; MACFARLANE, 1985).

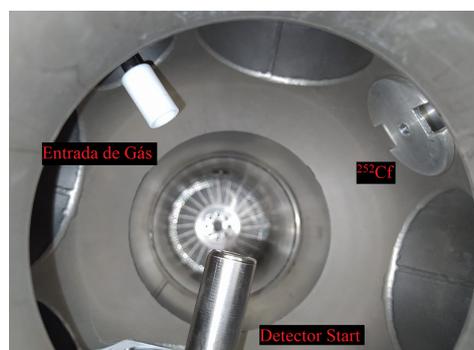
Os FF possuem razão energia/massa ($E/m \sim 1 \text{ MeV/u}$) correspondem a uma faixa de energia possível de raios cósmicos, sendo assim, projéteis adequados para a simulação da interação dessas partículas com a matéria (PONCIANO et al., 2008). Raios cósmicos são uma das principais fontes de energia em nuvens moleculares densas e no sistema solar. A interação deles com os gelos astrofísicos é responsável pela emissão de moléculas e íons

para a fase gasosa, com uma composição modificada segundo o processo de irradiação. Estes íons desorvidos podem disparar uma sequência de reações complexas íon-molécula, gerando novas espécies – algumas delas já descobertas em observações astronômicas (BÉNIT et al., 1986). Apesar da massa dos raios cósmicos (que vai de 1 até 56 u) não ser exatamente igual a massa dos FF, esses ainda são análogos ao anterior como demonstrado por Martinez et al. (2022).

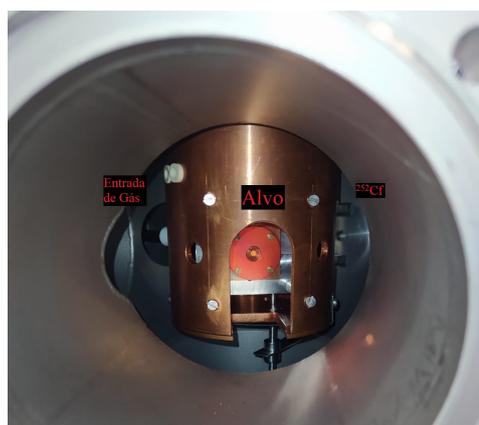
O espectrômetro ^{252}Cf -PDMS utilizado nesta tese é representado na figura 2.3a. Observa-se: i) a entrada de gás que, condensado sobre uma folha de Au ou Cu, irá compor o gelo a ser estudado, ii) o criostato responsável por controlar a temperatura do porta amostras, iii) a localização do alvo de califórnio-252, e iv) a localização dos dois detectores responsáveis pelos sinais “start” e “stop” que definirão o tempo-de-voo do íon secundário.



(a) Visão exterior do ^{252}Cf -PDMS



(b) Visão por cima do ^{252}Cf -PDMS



(c) Visão lateral do ^{252}Cf -PDMS

Figura 2.3: (a) Fotografia da câmara ^{252}Cf -PDMS utilizada para a obtenção dos dados experimentais apresentados nessa tese. (b) Visão de dentro da câmara, com as posições da entrada de gás, do detector *start* e fonte ^{252}Cf . (c) Equipamento sob a perspectiva do detector *start*, mostrando a parte de trás do alvo, de onde são extraídos os elétrons secundários, e posições da entrada de gás e da fonte de ^{252}Cf para referência.

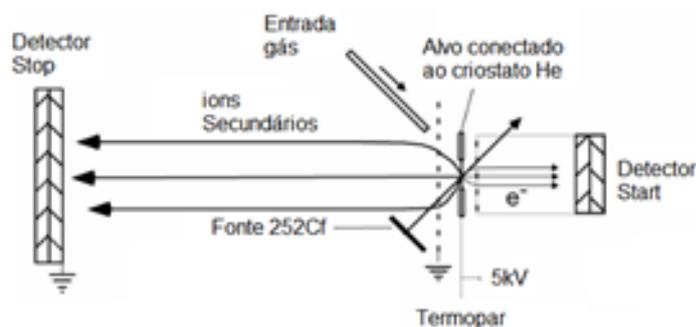


Figura 2.4: Diagrama do ^{252}Cf -PDMS TOF mostrando onde os íons secundários são formados, acelerados, separados e detectados.

Na figura 2.4 vê-se o esquema do sistema com detalhes de como os íons secundários são formados, acelerados, separados e detectados. O passo a passo do método é:

- A pressão do gás residual dentro da câmara é de alto vácuo, da ordem de 10^{-6} mbar;
- Criostato a ciclo fechado de hélio líquido para abaixar a temperatura do porta amostras. Ele tem capacidade para variar a temperatura de 10 K até a temperatura ambiente;
- Os gases estudados, introduzidos através do tubo de entrada de gás, expandem-se devido à baixa pressão; ao colidir com o porta amostra em baixa temperatura condensam-se, formando o gelo a ser estudado;
- Abre-se a janela da caixa da fonte de califórnio-252; um obturador colima os fragmentos de fissão provenientes do decaimento da fonte de califórnio. O feixe primário é composto por íons com aproximadamente 65 MeV/u de energia em média, e atingem a amostra com um ângulo de incidência de 45° ;
- O feixe primário incide no alvo, provocando a dessorção iônica da superfície da amostra, atravessam o substrato, e geram elétrons secundários, que são acelerados e chegam ao detector “start”. Este emite um sinal elétrico que liga o relógio digital do tempo-de-voo;
- Uma diferença de tensão de 5 kV (positiva ou negativa) é aplicada entre a amostra e uma grade distante de 5 mm desta, o que fará com que os íons secundários (cátions ou ânions, respectivamente) dessorvidos sejam direcionados e acelerados para o detector stop, que é responsável por finalizar a contagem do tempo-de-voo;

- A função número de eventos (detecções em coincidência de FF com íons secundários) versus tempo-de-voo do íon secundário é chamada de espectro de tempo-de-voo. Conhecendo-se as distâncias percorridas pelo íon secundário na região de aceleração e na região sem campo, o espectro de tempo-de-voo é convertido em espectro de massa.

2.2

Propriedades dos gelos astrofísicos

Nessa seção são descritas algumas propriedades do gelo de H_2O e de suas misturas $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$. A escolha de distintas espécies moleculares em mistura com água foi feita por ser o gelo de água uma das espécies mais abundantes em ambientes astrofísicos; portanto sua radiólise sob a incidência de raios cósmicos é de grande interesse. Para fazer uma mistura com água, foram escolhidos dois hidrocarbonetos relativamente pequenos (C_2H_2 e C_2H_6) já observados no espaço sideral. Eles têm quantidades relativas de hidrogênio diferentes, o que permite analisar o efeito da estequiometria no produto da irradiação. Já o óxido nitroso (N_2O) foi escolhido devido a sua assimetria estrutural, em que são encontrados dois átomos de nitrogênio com uma ligação tripla entre si, e um átomo de oxigênio conectado a um dos anteriores.

2.2.1

Água (H_2O)

O H_2O , devido a sua importância para vida e para diversas reações químicas, tem tido sua estrutura estudada minuciosamente. Em particular, muitos estados cristalinos e amorfos foram encontrados para a água sólida (PETRENKO; WHITWORTH, 2010).

Para temperaturas entre 15 – 100 K, duas formas do gelo amorfo foram encontradas através de experimentos de difração por elétrons: i) estruturas com alta densidade; ii) estruturas com baixa densidade (JENNISKENS et al., 1995; JENNISKENS; BLAKE, 1996). Transições de forma entre estas duas estruturas foram identificadas em diferentes intervalos de temperatura: a) até 38 K, o gelo existe sob a forma i; b) entre 38 e 80 K, ocorre a transição gradual da forma i para ii; c) Essa transição desaparece a uma temperatura de 100 K; d) a partir de 100 K, o gelo faz uma transição da forma ii para uma forma cúbica cristalina, e em seguida para uma terceira forma amorfa (de Barros et al., 2011).

Formas de gelo amorfo variam dependendo da temperatura do substrato e da taxa de deposição: a) até 140 K, diferentes estruturas amorfas podem

ser formadas; b) entre 140 e 160 K, ocorre a formação de gelo com estrutura cúbica; c) para temperaturas maiores que 160 K, ocorre a transição para uma estrutura hexagonal (KOUCHI; YAMAMOTO, 1995).

Em experimentos em que a dessorção iônica é induzida por projéteis de keV (BARAGIOLA et al., 2003) e MeV (BROWN et al., 1980; BROWN et al., 1984), observou-se que o rendimento de dessorção é independente da temperatura apenas entre 60 e 100 K e que aumenta para temperaturas maiores. Essas condições são similares às realizadas nos experimentos dessa tese.

2.2.2

Acetileno (C_2H_2) e etano (C_2H_6)

As moléculas C_2H_2 e C_2H_6 são hidrocarbonetos relativamente simples; o primeiro possui uma estrutura linear do tipo $H - C \equiv C - H$, e o segundo possui seus carbonos conectados através de uma ligação simples, com 3 átomos de hidrogênio cada fora do plano. Essas informações sobre o tipo de ligação entre os átomos são importantes para a simulação teórica da estrutura dos íons secundários.

A partir da tese de (PEREIRA, 2019), e de outros experimentos realizados pelo Grupo, sabe-se que a temperatura de sublimação do C_2H_2 e do C_2H_6 é próxima à 70 K (com pressão de 1×10^{-8} mbar). Este valor é importante ao se variar a temperatura das misturas $C_2H_2:H_2O$ e $C_2H_6:H_2O$ para temperaturas maiores que a de sublimação, e também para análises seguintes sobre a dessorção de íons de água.

2.2.3

Óxido nitroso (N_2O)

O N_2O é um óxido de nitrogênio com estrutura linear do tipo $N \equiv N - O$, formando um momento de dipolo devido à diferença de polaridade entre o N-O. A presença do nitrogênio fornece a possibilidade de entender melhor o impacto em moléculas nitrogenadas em ambiente astrofísico, já que esse possui uma importância devido a sua reatividade e como potencial precursor para moléculas pré-bióticas (FULVIO et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2021).

A temperatura de sublimação para essa molécula (75 K) foi também determinada por espectroscopia por infravermelho (BARROS et al., 2017). Sob as mesmas condições de pressão utilizadas para os experimentos do presente trabalho.

3

Resultados Experimentais

3.1

Formação de íons secundários

Experimentos com feixes de íons pesados multicarregados, como os fragmentos de fissão cujos números atômicos são maiores que o do ferro, são muito convenientes para analisar a dessorção induzida de íons e permitir mimetizar os efeitos produzidos pela fração de íons pesados dos raios cósmicos. Mesmo que os íons pesados constituam uma pequena parte dos raios cósmicos, foi mostrado que os efeitos de radiólise e de dessorção dessas partículas em gelo são muito maiores do que os causados por prótons ou por partículas alfa de mesma velocidade, por causa de seu alto número atômico e, conseqüentemente, do grande poder de freamento (SEPERUELO DUARTE et al., 2010).

No caso do gelo de N_2O , sua radiólise tem sido objeto de estudo em diferentes laboratórios, através de experimentos realizados com temperaturas na faixa de 10-75 K, com diferentes tipos e energias de projéteis: elétrons de 1 keV; prótons de 200 keV; N^+ de 1,5 MeV; Xe^{23+} de 90 MeV. (SIVARAMAN et al., 2008; ALMEIDA et al., 2017; BARROS et al., 2017; FULVIO et al., 2019; PEREIRA, 2019). Todos esses trabalhos focaram na síntese de novas moléculas formadas pela radiólise e mostram que, apesar de algumas discrepâncias de identificação e variações de abundância entre os diferentes estudos, as principais espécies formadas são: NO, $(NO)_2$, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 ; N_2O_5 e O_3 . Para sintetizá-las dentro do gelo irradiado, deve-se lembrar que a dissociação de N_2O fornece os canais (i) O e N_2 ou (ii) N e NO, que ficam disponíveis para novas reações químicas. A abundância relativa dessas espécies depende de energias de ligação e de possíveis recombinações. Considerando, por exemplo, o átomo de O livre formado em (i), ele pode se recombinar para formar O_2 , que por sua vez, poderia subseqüentemente reagir com O atômico para formar O_3 . Alternativamente, o átomo de O livre formado em (i) pode se recombinar com N_2O para formar duas moléculas de NO, o dímero de óxido nítrico $(NO)_2$, ou o par $O_2 + N_2$. Um átomo livre de O pode recombinar com o monômero de NO para formar N_2O , que por sua vez pode reagir com N_2O_4 , ou reagir com um terceiro NO para formar N_2O_2 . Esta última molécula pode, alternativamente, ser formada pela reação de um átomo de O livre em N_2O_2 ou pela reação de O_2 molecular diretamente em N_2O . Duas moléculas de NO_2 também podem reagir com O_3 para formar N_2O_5 (e O_2). Outra possibilidade

é que o N_2O_5 seja formado pela reação de N_2O com 2O_2 ou pela reação $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_3 + \text{O}$. (OLIVEIRA et al., 2021).

De modo semelhante, o processo poderia ser repetido para os outros produtos de dissociação primária disponíveis em (i) e (ii), como os átomos de N livres; espécies moleculares mais complexas estão fora do escopo do presente estudo. Para uma discussão detalhada sobre as vias químicas relacionadas à dissociação do N_2O por irradiação, o leitor interessado é convidado a ler os trabalhos mencionados anteriormente, como Sivaraman et al. (2008), Almeida et al. (2017), e referências citadas nos mesmos.

O objetivo desta breve discussão é salientar que a dissociação das moléculas H_2O , N_2O , C_2H_2 , C_2H_6 , e suas misturas, além de suas múltiplas vias de recombinação dos produtos de dissociação pode explicar a presença de: i) todas as principais espécies identificadas na amostra processada pela irradiação destes sólidos; ii) íons secundários e agregados desorvidos durante a irradiação dos gelos.

Devido ao grande número de espectros de íons desorvidos, sendo eles cátions ou ânions, e provenientes de diversos gelos, a Tabela 3.1 mostra como eles serão abordados.

3.1.1

Dessorção iônica de íons positivos

3.1.1.1

H_2O

A figura 3.1 mostra o espectro de massa de íons secundários positivos até 100 u emitidos pelo gelo de água à 10 K irradiados por FF de ^{252}Cf . O painel inferior da figura 3.1 mostra o rendimento de dessorção de íons positivos (RIP), ou seja, o número de íons desorvidos por impacto em função da massa deles. Na verdade, esses números devem ser considerados como valores mínimos, uma vez que a eficiência do detector é sempre menor que a unidade.

A distribuição de massa dos íons secundários positivos apresenta um pequeno pico do íon de hidrogênio atômico (H^+), um pico intenso de nitrogênio (N^+) em 14 u, e um de dióxido de carbono (CO_2^+) em 44 u; este fato mostra que a água condensada no alvo provém da água atmosférica pois possui uma composição igual à do ar atmosférico. Na tentativa de subtrair a contribuição no espectro dessas outras moléculas (O_2 , N_2 , CO_2 , etc.), utilizou-se outro método (ver subseção 3.1.1.2), para caracterizar somente a contribuição da molécula H_2O .

O padrão de fragmentação geral para o gelo de H_2O atmosférico mostra

Tabela 3.1: Disposição dos espectros de dessorção adquiridos. Onde (+) para cátions e (-) para ânions.

Seção	gelo	íon dessorvido	Figuras: 3.
3.1 Formação de íons secundários			
3.1.1 Dessorção iônica de íons positivos			
3.1.1.1	H ₂ O	cátion	1
3.1.1.2	C ₂ H ₆ :H ₂ O	cátion	2 e 3
3.1.1.3	C ₂ H ₂ :H ₂ O	cátion	4 e 5
3.1.1.4	N ₂ O:H ₂ O	cátion	6 e 7
3.1.2 Dessorção iônica de íons negativos			
3.1.2.1	H ₂ O	ânion	8
3.1.2.2	C ₂ H ₆ :H ₂ O	ânion	9 e 10
3.1.2.3	C ₂ H ₂ :H ₂ O	ânion	11 e 12
3.1.2.4	N ₂ O:H ₂ O	ânion	13 e 14
3.1.3 Dessorção iônica de agregados moleculares carregados			
3.1.3.1	H ₂ O	agregado ⁺⁻	15
3.1.3.2	C ₂ H ₂₍₆₎ :H ₂ O	agregado ⁺⁻	16 e 17
3.1.3.3	N ₂ O:H ₂ O	agregado ⁺⁻	18
3.2 Dependência da dessorção iônica com a nuclearidade			
3.2.1.1	H ₂ O	agregado +	19 a 22
3.2.1.2	H ₂ O	agregado -	23 a 25
3.2.2	C ₂ H ₂₍₆₎ :H ₂ O	agregado +	26
3.2.3	N ₂ O:H ₂ O	agregado ⁺⁻	27 a 29
3.3 Dependência da dessorção iônica do gelo de H ₂ O com o tempo de irradiação			
3.3	H ₂ O	Tempo H ₃ O ⁺	30
3.3.1	H ₂ O	Temperatura +	31 a 35
3.3.2.1	C ₂ H ₆ :H ₂ O	agregado ⁺⁻	36 a 40
3.3.2.2	N ₂ O:H ₂ O	agregado ⁺⁻	41 a 43

picos intensos de água protonada (H₂O)H⁺ e agregados de (H₂O)_nH₃O⁺, em 19, 37, 55, 73, 91 u. Esse é um resultado similar ao encontrado por de Barros et al. (2011) e Collado et al. (2004), para a água pura condensada sobre o metal.

3.1.1.2 C₂H₆:H₂O

A figura 3.2 mostra a distribuição de massa de íons secundários positivos, com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pelo gelo da mistura de C₂H₆:H₂O; essa mistura foi realizada através da deposição constante de gás etano (C₂H₆) junto com ar atmosférico. O painel inferior da figura 3.2 mostra o rendimento de dessorção de íons positivos (RIP).

A distribuição de massa dos íons positivos dessorvidos mostra a contribui-

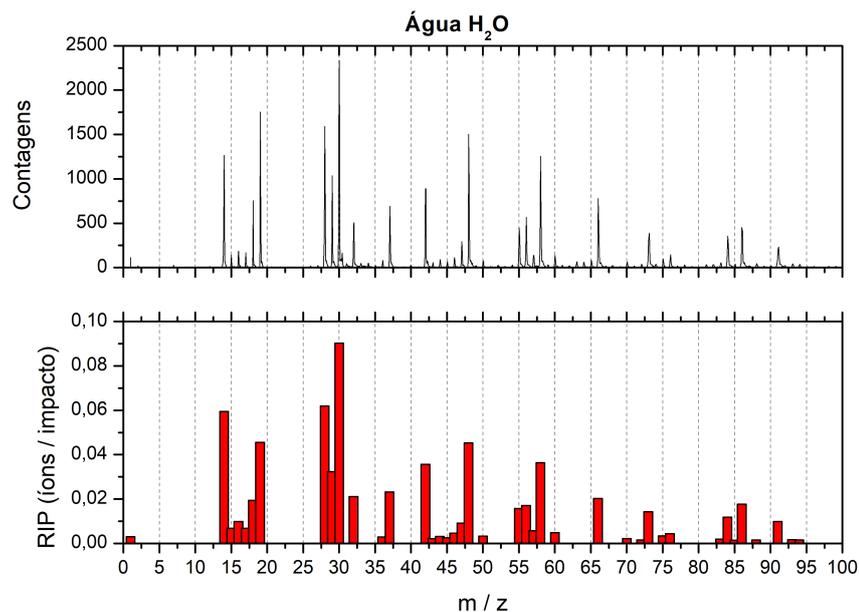


Figura 3.1: Distribuição de massa de íons secundários positivos em função da razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação do gelo de H₂O (Superior). Rendimento de dessorção dos íons positivos (RIP) (Inferior).

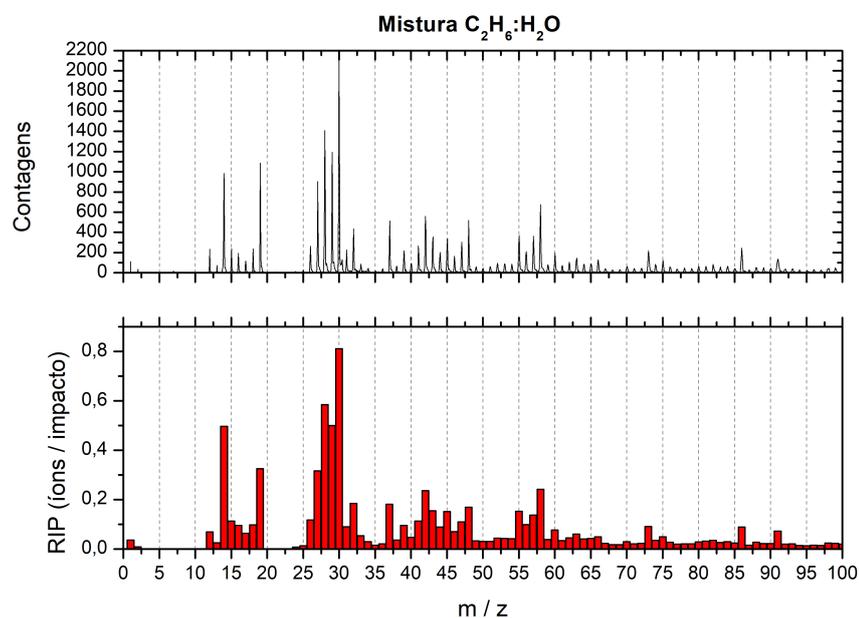


Figura 3.2: Distribuição de massa de íons secundários positivos com a relação massa / carga até 100 u, emitidos pela mistura de C₂H₆:H₂O irradiada (Superior). Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) (Inferior). T = 10 K.

ção de outras moléculas do ar atmosférico, além da água. Também, diferente do experimento de deposição apenas do ar atmosférico, nota-se a contribui-

ção de carbono e hidrocarbonetos, como C^+ (12 u), $C_2H_2^+$ (26 u), $C_2H_3^+$ (27 u), $C_2H_7^+$ (31 u), além de várias famílias de hidrocarbonetos para as grandes massas C_nH_m . Para retirar a contribuição das outras moléculas atmosféricas, subtraiu-se o RIP de H_2O e do $C_2H_6:H_2O$, dois gelos a 10 K e seus espectros normalizados. O resultado visto é apresentado na figura 3.3.

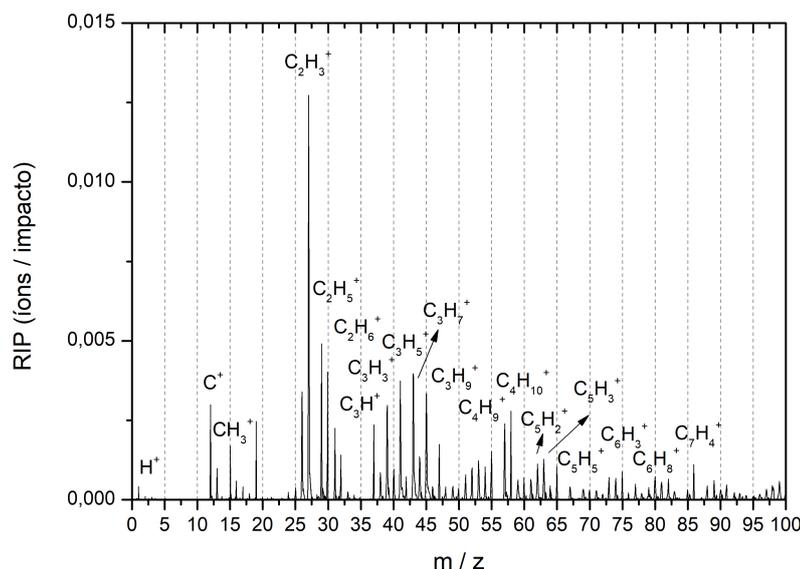


Figura 3.3: Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) para a subtração dos espectros de $C_2H_6:H_2O$ e H_2O . $T = 10$ K.

Este procedimento permite retirar a contribuição de outras moléculas que não são provenientes do gás de C_2H_6 . A contribuição das diferentes famílias de C_nH_m é significativa. O padrão espectral dessas famílias pode ser comparado com os de resultados de experimentos semelhantes para outros hidrocarbonetos.

3.1.1.3 $C_2H_2:H_2O$

A figura 3.4 mostra a distribuição de massa, até 100 u, de íons positivos dessorvidos em função da massa do gelo da mistura de $C_2H_2:H_2O$; essa mistura foi obtida através da deposição constante de acetileno misturado com ar atmosférico residual na câmara. O painel inferior da figura 3.4 mostra o rendimento de dessorção de íons positivos (RIP).

Similar ao experimento de $C_2H_6:H_2O$, o espectro mostra as contribuições de íons moléculares provenientes do ar atmosférico, do carbono C^+ (12 u), e de famílias de hidrocarbonetos C_nH_m . Novamente, para retirar a contribuição

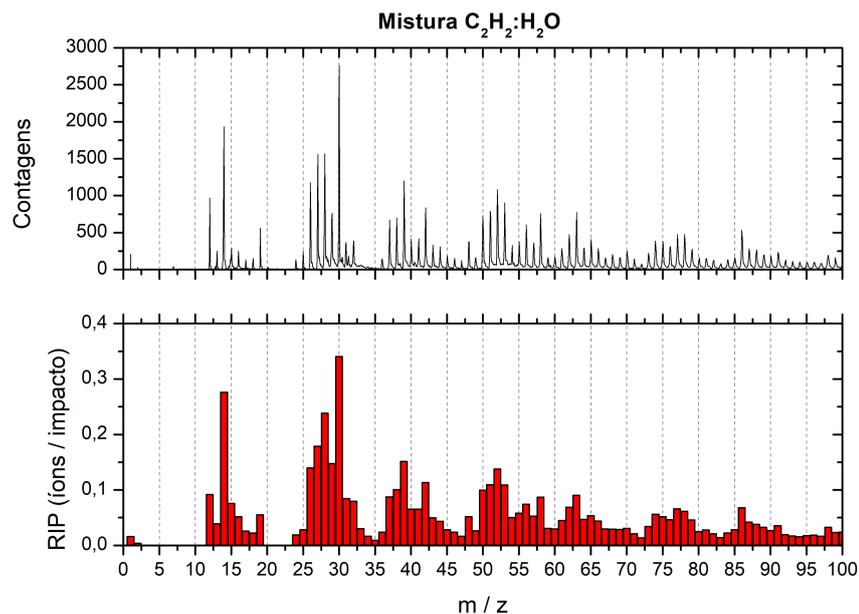


Figura 3.4: Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de C₂H₂:H₂O (Superior). Rendimento de desorção de íons positivos (RIP) (Inferior). T = 10 K.

do gás atmosférico, subtraiu-se o RIP dos espectros normalizados de H₂O e de C₂H₂:H₂O, ambos depositados a 10 K. O espectro é apresentado na figura 3.5.

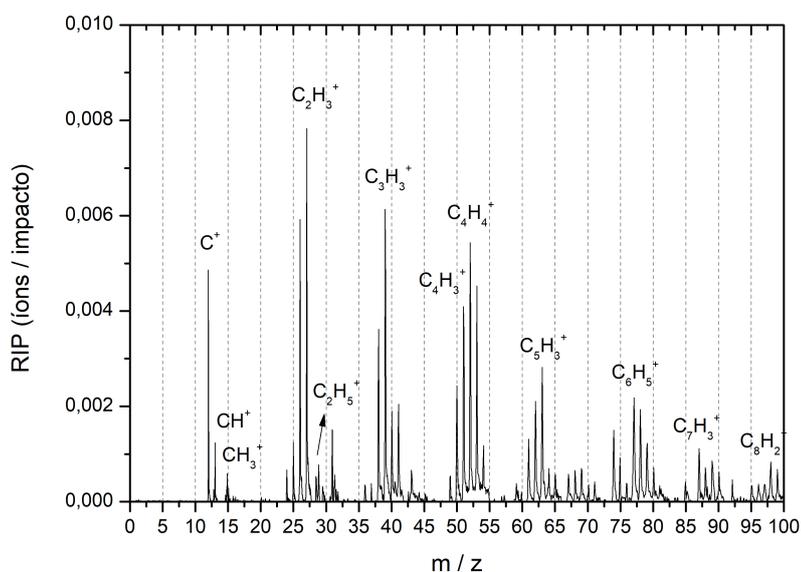


Figura 3.5: Rendimento de desorção de íons positivos (RIP) para a subtração dos espectros de C₂H₂:H₂O e H₂O. T = 10 K.

Similarmente aos resultados obtidos para a mistura de etano (C₂H₆:H₂O),

as principais contribuições provenientes somente do gás de acetileno são de diferentes famílias de C_nH_m .

3.1.1.4 $N_2O:H_2O$

A figura 3.6 mostra a distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pelo gelo da mistura de $N_2O:H_2O$, essa mistura foi obtida através da deposição constante de gás óxido nitroso (N_2O) e H_2O do ar atmosférico. O painel inferior da figura 3.6 mostra o rendimento de dessorção de íons positivos (RIP).

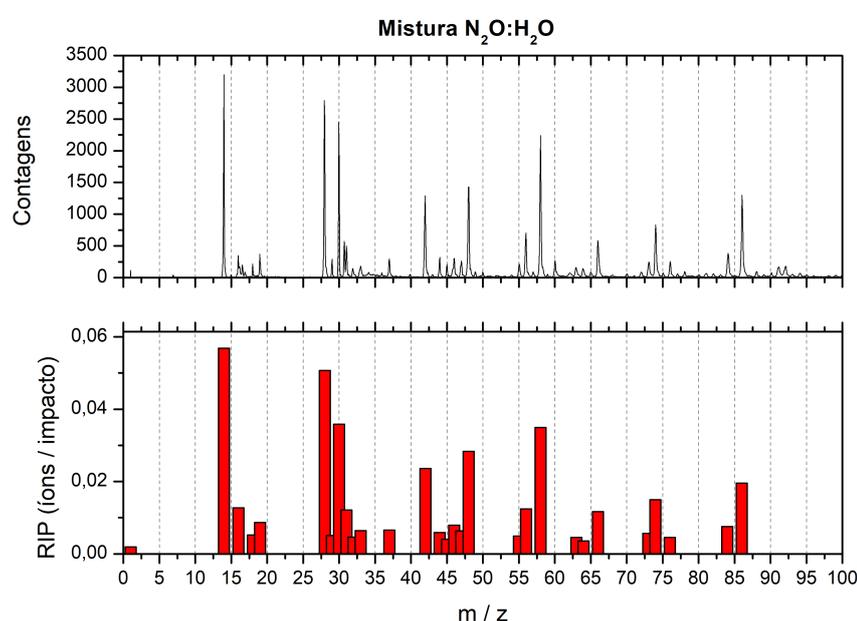


Figura 3.6: Distribuição de massa de íons positivos dessorvidos com a relação massa / carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $N_2O:H_2O$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) (Inferior). $T = 10$ K.

O padrão de fragmentação geral para o óxido nitroso inclui íons de nitrogênio (atômico e molecular), oxigênio e íons de óxido nítrico: o espectro de massa é caracterizado por picos relativamente intensos correspondentes às massas 14, 28 e 30 u, atribuídos a N^+ , N_2^+ e NO^+ , respectivamente. O rendimento de dessorção das espécies O^+ (16 u) e N_2O^+ (44 u) é baixo. Por outro lado, o padrão de recombinação para o N_2O irradiado por íons pesados rápidos compreende, principalmente, agregados dos fragmentos como o íon de ozônio O_3^+ , na massa 48 u, e a série do agregado N_n^+ (com $n = 3$ e 4) nas massas 42 e 56 u. A massa 58 u, pode ser atribuída ao íon N_3O^+ . Novamente, para retirar a contribuição do ar atmosférico, subtraiu-se o RIP dos espectros

de H_2O e de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, ambos depositados a 10 K e normalizados. O resultado visto é apresentado na figura 3.7.

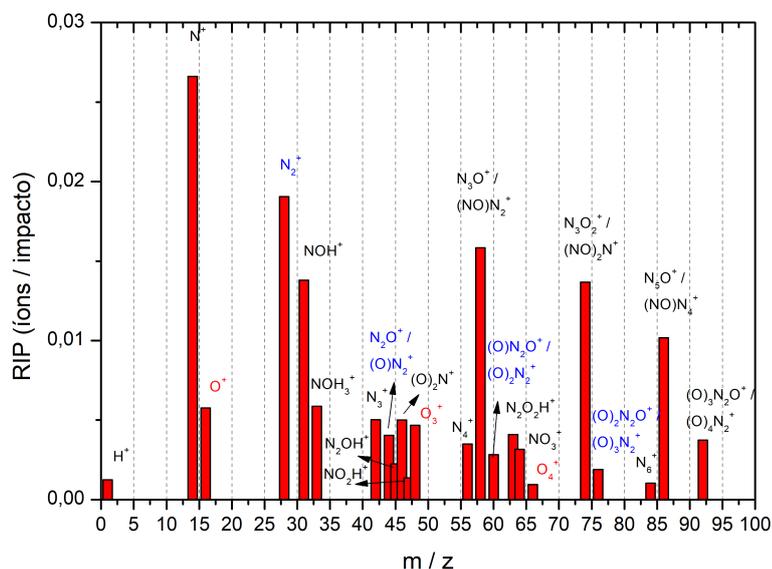


Figura 3.7: Rendimento de dessorção de íons positivos (RIP) usado para a subtração dos espectros de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ e H_2O .

O espectro apresenta uma distribuição muito similar à distribuição da mistura, mostrando que apesar do gelo crescer com uma deposição constante dos dois gases, o gás de óxido nítrico gera picos mais intensos.

3.1.2

Dessorção iônica de íons negativos

3.1.2.1

H_2O

A figura 3.8 mostra a distribuição de massa de íons secundários negativos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pelo gelo formado por água atmosférica à 10 K quando bombardeada por FF rápidos multicarregados. O painel inferior da figura 3.8 apresenta o rendimento de dessorção de íons negativos (RIN).

O padrão de fragmentação do gelo de água atmosférica condensada é marcado pela forte presença do íon negativo de oxigênio O^- (16 u) e de OH^- (17 u), além dos de outras combinações dos átomos de oxigênio de hidrogênio, como: O_2^- (32 u); O_2H^- (33 u); O_2H_2^- (34 u); O_2H_3^- (35 u); O_3^- (48 u); O_3H_2^- (50 u); O_3H_3^- (51 u); O_3H_4^- (53 u).

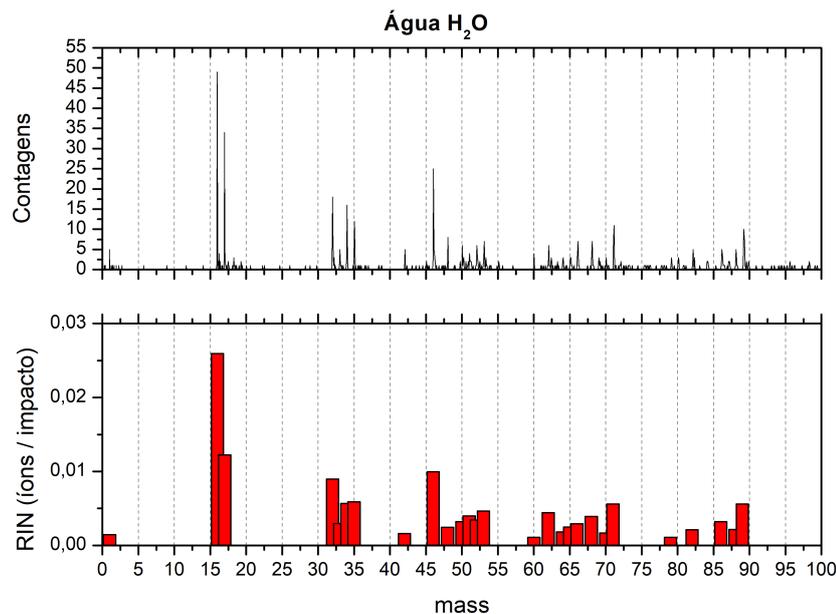


Figura 3.8: Distribuição de massa de íons secundários negativos, com a razão massa/carga até 100 u, emitidos durante a irradiação do gelo de H₂O (Superior). Rendimento de dessorção dos íons negativos (RIN) (Inferior). T = 10 K.

3.1.2.2 C₂H₆:H₂O

A Figura 3.9 mostra a distribuição de massa de íons secundários negativos em função da razão massa-carga até 100 u, emitidos durante o bombardeio do gelo de C₂H₆:H₂O; essa mistura foi realizada com depósito constante de gás C₂H₆ simultaneamente com H₂O presente no ar atmosférico. O painel inferior da figura 3.9 mostra o rendimento de dessorção de íons negativos (RIN).

O espectro de massa da Fig. 3.9 informa que as espécies moleculares ionizadas CH₄⁻ e/ou O⁻ (16 u), CH₅⁻ e/ou OH⁻ (17 u), C₂H₂⁻ (26 u), C₂H₈⁻ e/ou O₂⁻ (32 u) e C₃H₆⁻ (42 u) são as mais abundantes. Nota-se que picos correspondentes às famílias C_nH_m aparecem de modo similar aos observados no espectro de íons positivos. Em virtude da contribuição da condensação do ar atmosférico, subtraiu-se o RIN de H₂O e do C₂H₆:H₂O, ambos adquiridos a 10 K e normalizados. O resultado visto é apresentado na figura 3.10.

Como pode ser observado, a forma do espectro não se altera substancialmente depois da operação. Somente os rendimentos de alguns íons secundários diminuiram, mostrando que a maior contribuição para o espectro advém do gás condensado de C₂H₆.

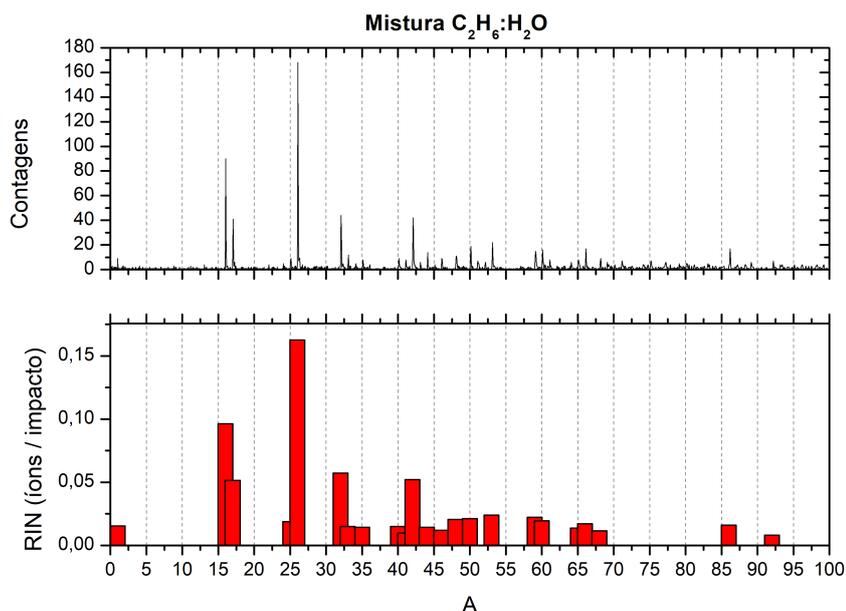


Figura 3.9: Distribuição de massa de íons secundários negativos em função da razão massa-carga até 100 u e correspondentes à dessorção induzida pela irradiação da mistura de $C_2H_6:H_2O$ por FF (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10$ K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1812698/CA

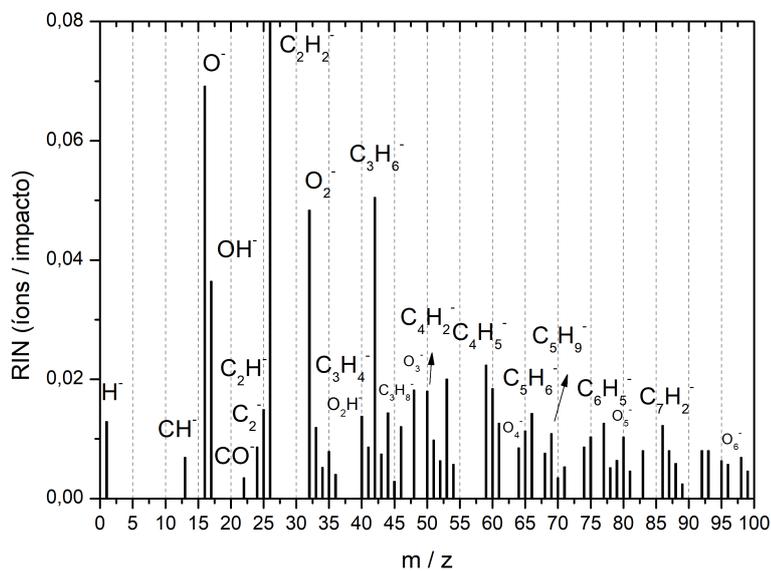


Figura 3.10: Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) usado para a subtração dos espectros de $C_2H_6:H_2O$ e H_2O .

3.1.2.3 $C_2H_2:H_2O$

Figura 3.11 mostra a distribuição de massa de íons secundários negativos, em função da razão massa/carga até 100 u, emitidos pelo gelo da mistura

de $C_2H_2:H_2O$. Essa mistura foi realizada através da deposição constante de acetileno (C_2H_2) e ar atmosférico (em particular H_2O). O painel inferior da figura 3.11 mostra o rendimento de dessorção dos íons negativos (RIN).

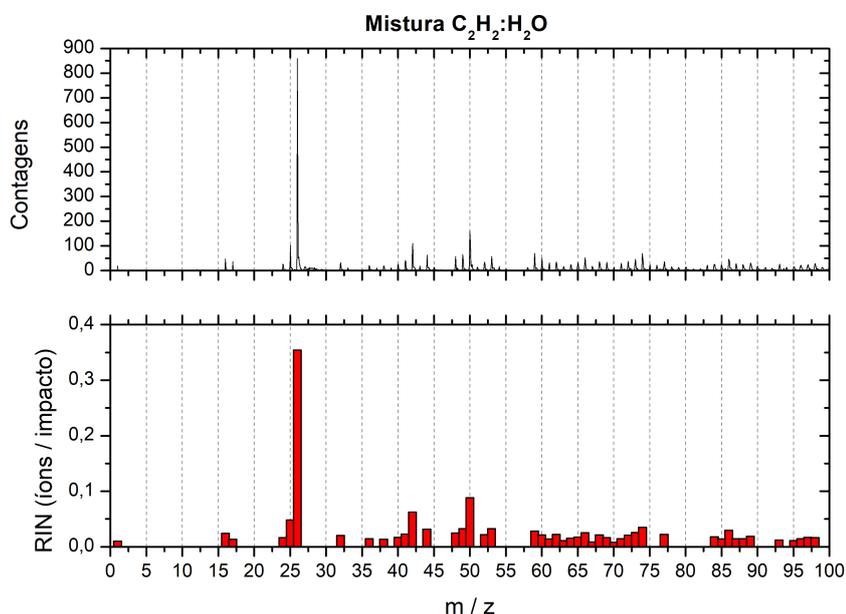


Figura 3.11: Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de $C_2H_2:H_2O$ (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). $T = 10$ K.

De forma similar ao experimento com C_2H_6 , as espécies CH_4^- e/ou O^- (16 u), CH_5^- e/ou OH^- (17 u), $C_2H_2^-$ (26 u) e $C_3H_6^-$ (42 u) são as mais abundantes, a exceção sendo $C_2H_8^-$ e/ou O_2^- (32 u). Nota-se a existência da contribuição das famílias de $C_nH_m^-$, similar ao observado nos espectros de íons positivos. Para retirar a contribuição do ar atmosférico, subtraiu-se o RIN de H_2O daquele do $C_2H_2:H_2O$, ambos obtidos para amostras a 10 K e depois normalizados; o resultado é apresentado na figura 3.12.

Após a subtração do espectro adquirido pelo RIN do gelo água, conforme mencionado, o espectro resultante praticamente não é alterado. Há, entretanto, o claro desaparecimento dos picos 16 u e 17 u, o que indica que estes picos eram devidos aos íons de O^- e OH^- , respectivamente, atribuídos à contribuição da condensação do ar atmosférico.

3.1.2.4 $N_2O:H_2O$

A Figura 3.13 mostra a distribuição de massa de íons secundários negativos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pelo gelo da mistura de

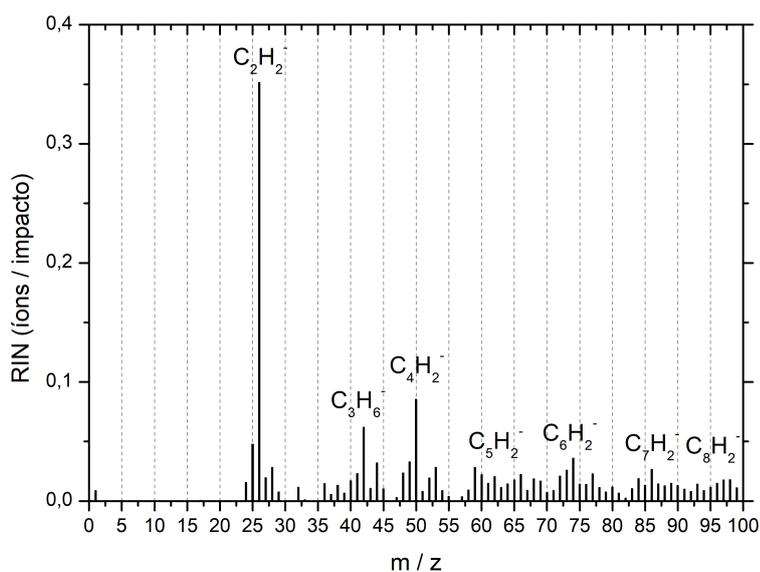


Figura 3.12: Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN). O espectro foi usado para a subtração dos espectros de C₂H₂:H₂O e H₂O.

N₂O:H₂O. Essa mistura foi realizada através da deposição constante de óxido nitroso (N₂O) e ar atmosférico (H₂O em particular). O painel inferior da figura 3.13 mostra o rendimento de dessorção de íons negativos (RIN).

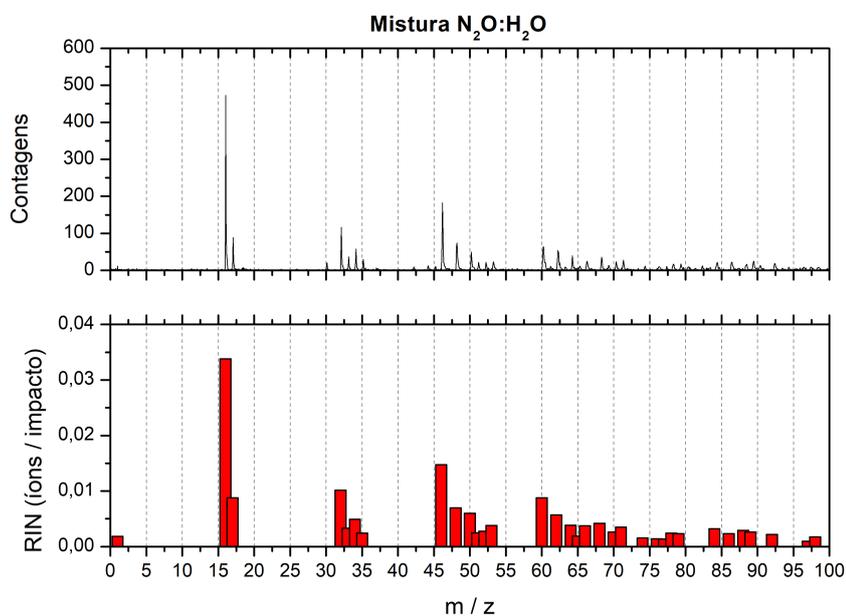


Figura 3.13: Distribuição de massa de íons secundários positivos com a razão massa/carga até 100 u, emitidos pela irradiação da mistura de N₂O:H₂O (Superior). Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) (Inferior). T = 10 K.

Os picos dominantes do espectro provém de NH_2^-/O^- (16 u), $\text{NH}_3^-/\text{OH}^-$ (17 u), $\text{NOH}_2^-/\text{O}_2^-$ (32 u), $\text{N}_2\text{OH}_2^-/\text{O}_2\text{N}^-$ (46 u), N_2O_2^- (60 u). Para se retirar a contribuição do gás atmosférico, subtraiu-se o RIN de H_2O do $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, os dois a 10 K e normalizados, o resultado visto é apresentado na figura 3.14.

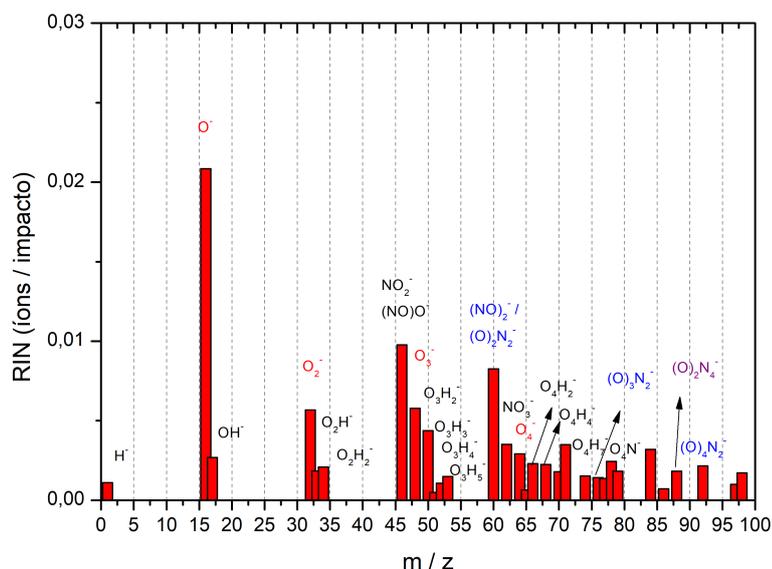


Figura 3.14: Rendimento de dessorção de íons negativos (RIN) para a subtração dos espectros de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ e H_2O .

Novamente, como pode ser observado, o espectro quase não muda depois da operação, somente os rendimentos de dessorção de alguns íons secundários diminuiram. Isso provavelmente ocorre devido à contribuição dos íons de oxigênio para o espectro negativo.

Embora seja esperado que os rendimentos de dessorção de íons positivos sejam maiores do que aqueles de íons negativos devido à emissão de elétrons secundários, a dissociação da molécula de N_2O em um cátion e um ânion pode ser energeticamente favorável. Este é o caso do canal $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{O}^-$, que ocorre com uma energia de excitação eletrônica de 12,2 eV (determinado por cálculos DFT), um valor inferior à energia de ionização de N_2O (12,9 eV) ou à energia de dissociação de qualquer outro cátion + neutro + canal de elétron. Isso explica por que o rendimento da dessorção do ânion O é o mais alto (figura 3.14).

3.1.3

Dessorção iônica de agregados moleculares carregados

O impacto e a penetração de íons pesados e rápidos no gelo causam sua fratura, ejetando fragmentos pequenos e grandes. Moléculas intactas, seus agregados e seus produtos de radiólise são então dessorvidos da superfície.

De acordo com o modelo de emissão discutido por e.g. Martinez et al. (2006), esses processos físico-químicos ocorrem no interior de um pequeno cilindro em torno da trajetória do projétil no interior do material, denominado ultratraço. É apenas em uma região muito próxima à superfície (algumas camadas moleculares) que ocorre a emissão de agregados moleculares. Essas espécies emitidas podem ser neutras e/ou carregadas, positivas ou negativas, incluindo agregados híbridos. A dessorção de íons já foi extensamente observada para outros gases condensados, por exemplo em, Johnson (1990); Betts, da Silveira e Schweikert (1995); Hudson e Moore (2001); Farenzena et al. (2005); Martinez et al. (2006); Andrade et al. (2007); Andrade et al. (2009).

3.1.3.1

H₂O

Analisando-se a dessorção induzida em gelo de água proveniente da condensação do ar atmosférico, figura 3.15, picos aparecem devido à contribuição de íons de nitrogênio (N⁺) e oxigênio (O⁻), além dos íons de água (H₂O⁺ e H₂O⁻). Confirmando-se assim que o gelo analisado é formado pela mistura dos gases que compõe a atmosfera: nitrogênio, oxigênio, vapor de água e dióxido de carbono. Esta mistura produz alguns íons híbridos, notadamente: NO⁺, (H₂O)C⁺ e (NO)O⁻. Porém a maioria das espécies detectadas é formada de agregados iônicos, principalmente agregados de água (H₂O) ligados aos radicais H₃O⁺, C⁺, O⁻ e OH⁻, além de agregados de um único átomo, como nitrogênio (N)_n⁺ e oxigênio (O)_n⁻.

Estes agregados já foram reportados para diferentes gases condensados puros ou misturados. Por exemplo, em Ponciano et al. (2008), a mistura de gelo de O₂ e N₂ foi processada por íons pesados, onde foi possível identificar os mesmos agregados de nitrogênio (N)_n⁺ e oxigênio (O)_n⁻. Outro exemplo, em Collado et al. (2004) e de Barros et al. (2011), em que gelo puro de água também foi processado, os agregados de água com a estrutura (H₂O)_nH₃O⁺, (H₂O)_nO⁻ e (H₂O)_nOH⁻ foram identificados.

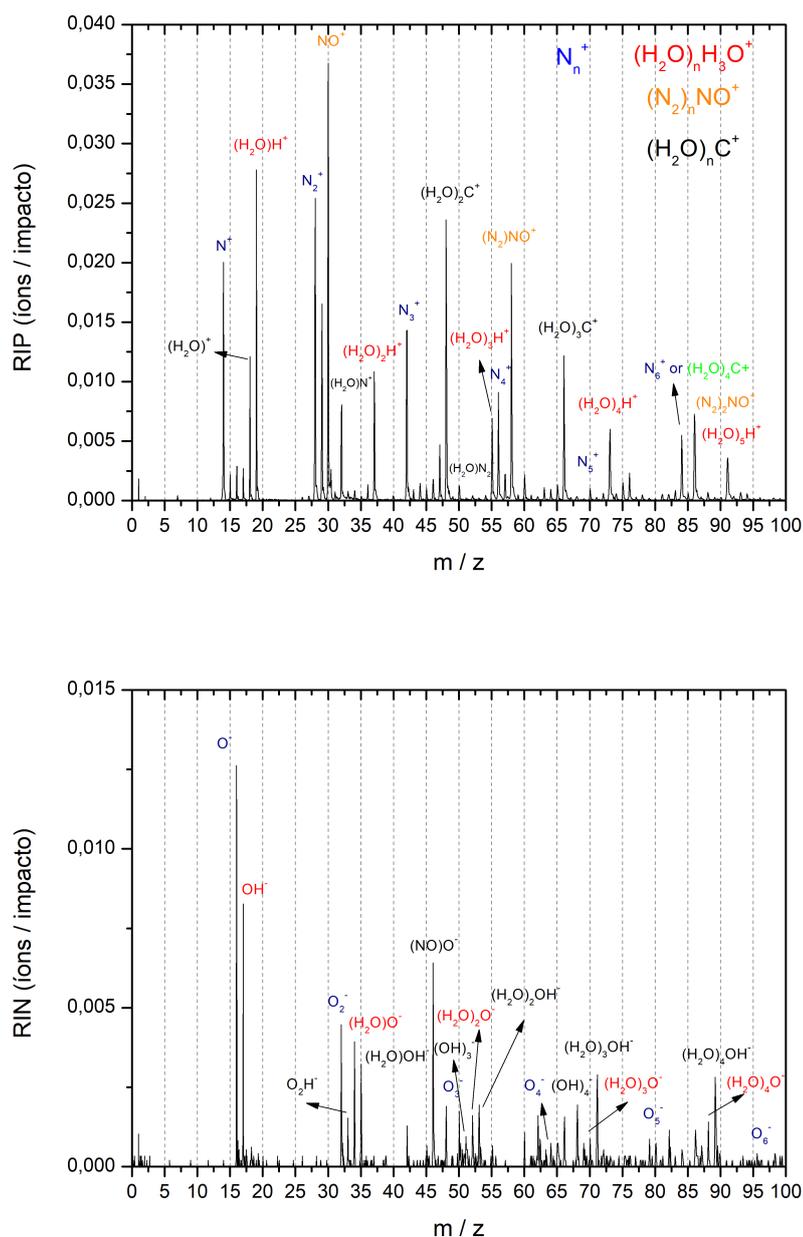


Figura 3.15: Rendimento de desorção de íons positivos (Superior) e negativos (Inferior) ejetados pela irradiação do gelo de H_2O . Agregados de água (H_2O) ligados aos radicais H_3O^+ , C^+ , O^- e OH^- são identificados. $T = 10 \text{ K}$.

3.1.3.2

$\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$

Para as misturas de C_2H_6 e C_2H_2 com água, foram utilizados os resultados de subtração de espectro com o espectro de gás atmosférico. Dessa forma, espera-se encontrar a maior contribuição proveniente dos gases puros de C_2H_6 , C_2H_2 e N_2O . No caso da mistura de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$, figura 3.16, as principais contribuições iônicas para o espectro são diferentes famílias de hidrocarbonetos

$C_nH_m^+$ e $C_nH_m^-$, além do agregado de oxigênio On^- já observado para o caso anterior para o gelo de ar atmosférico.

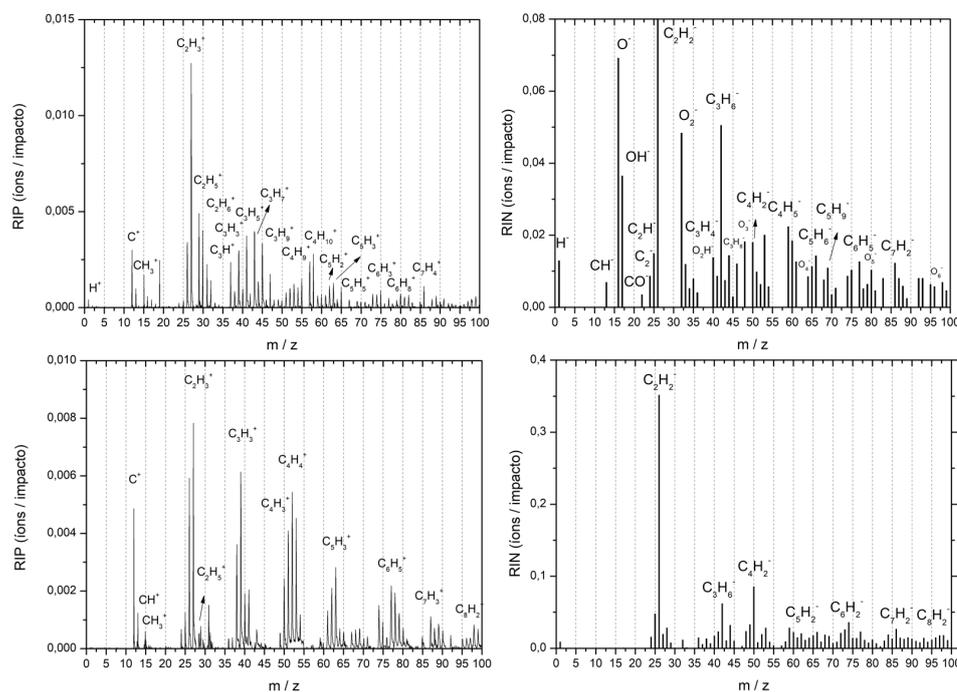


Figura 3.16: Distribuições de rendimentos de dessorção de íons secundários positivos e negativos com a razão massa/carga até 100 u. Os íons secundários foram emitidos pela irradiação da mistura de $C_2H_6:H_2O$ (os dois espectros superiores) e $C_2H_2:H_2O$ (os dois Inferiores).

Estas famílias e a sua relação do rendimento com a massa/carga, foram analisadas em trabalhos anteriores com hidrocarbonetos. Por exemplo, em Betts, da Silveira e Schweikert (1995), diferentes gelos de hidrocarbonetos (C_6H_{14} , C_6H_{12} , C_6H_{10} , C_6H_8 e C_6H_6) foram irradiados, de modo análogo, com íons pesados. Os resultados mostram que o rendimento das espécies $C_nH_m^+$ depende da estequiometria, isto é, da razão de hidrogênio/carbono (H/C) em cada molécula. A observação deste fato serviu de base para a proposta de um modelo de dessorção a partir de plasma em quase-equilíbrio térmico, onde o comportamento do rendimento de dessorção mostra-se bem sensível à temperatura do plasma, à pressão, à estequiometria do composto alvo e à estrutura das espécies moleculares emitidas.

Esta mesma conclusão pode ser estendida para os resultados dos hidrocarbonetos aqui estudados (C_2H_6 e C_2H_2), como demonstra a figura 3.17. Tem-se como evidência que a atomização dos compostos das amostras segue um processo de recombinação, no qual a informação sobre a estrutura da molécula alvo é perdida. A estequiometria original é, como esperado, preservada durante todo o processo. Essas observações suportam a suposição da formação de plasma no infratubo na técnica de PDMS.

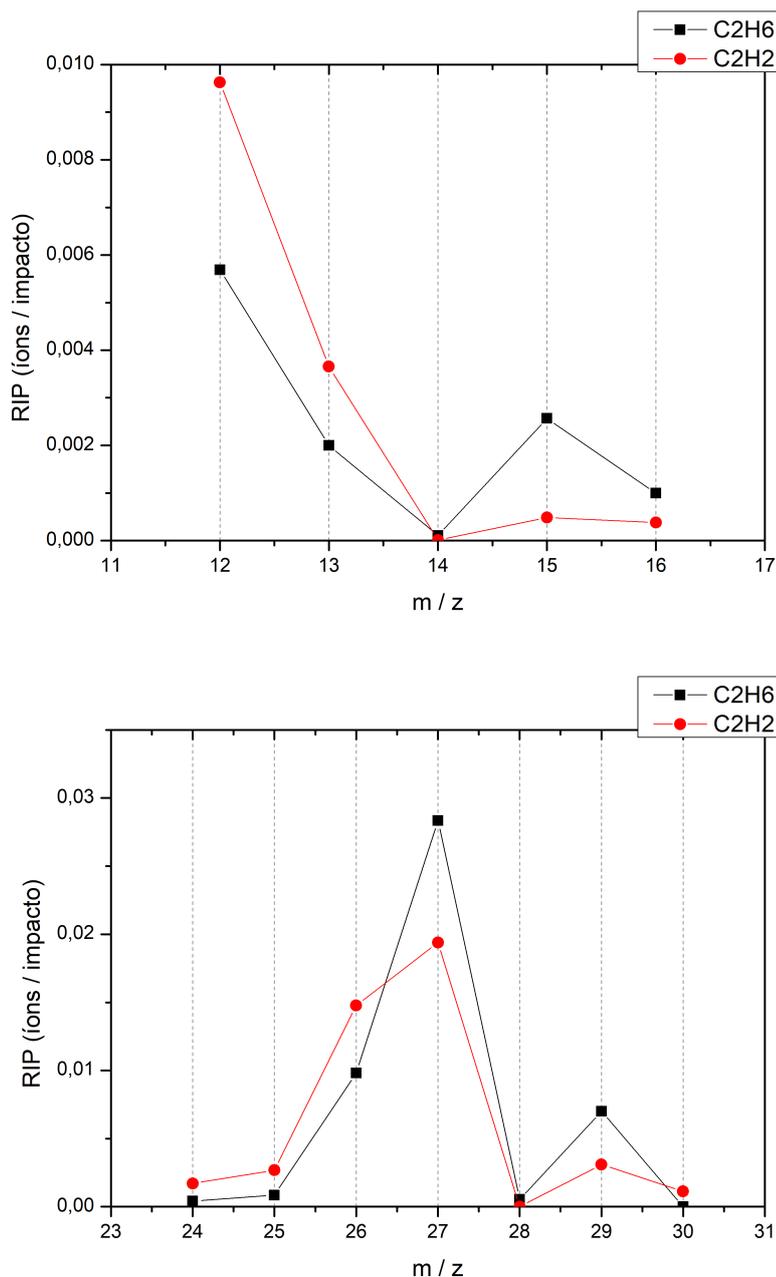


Figura 3.17: Distribuições de rendimentos de dessorção de íons secundários positivos para os gelos de C₂H₆ e C₂H₂ correspondentes as regiões: CH_n⁺ (Superior) e C₂H_n⁺ (Inferior).

3.1.3.3 N₂O:H₂O

No caso do gelo de N₂O:H₂O, a ejeção dos íons N₂O, NO e agregados foi observada quando uma mistura de gelo de O₂ e N₂ foi irradiada por íons pesados energéticos (por exemplo, Ponciano et al. (2008)). Com relação à formação de agregados devido à irradiação de N₂O, apenas experimentos em fase gasosa foram realizados; em particular, os autores relataram a formação

de íons de agregado negativo $\text{NO}^-(\text{N}_2\text{O})_n$ com $n = 1,2$ (COE et al., 1987; JONES; CSIZMADIA, 1994). No experimento atual, realizado com $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ sólido, novas espécies iônicas com estruturas $(\text{O})_n\text{N}_2^+$, $(\text{O})_n\text{N}_2^-$ e $(\text{O})_n\text{N}_4^-$ foram observadas. Estas séries de agregados também foram detectadas na irradiação da mistura de gelos de O_2 e N_2 em Ponciano et al. (2008). Séries de agregados de N_n^+ , O_n^+ , O_n^- e $(\text{OH})_n^-$ também foram observadas, assim como as espécies híbridas NOH^+ , NOH_3^+ , N_2OH^+ e NOH^+ . Para melhor observar a distribuição de massa dos agregados iônicos desorvidos do gelo de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, a figura 3.18 apresenta os rendimentos de desorção de íons secundários positivos e negativos, em função da razão massa/carga, até 100 u.

No espectro de massa de íons positivos nota-se a presença de três séries de agregados: N_n^+ , O_n^+ e $(\text{O})_n\text{N}_2^+$. Estas mesmas séries foram relatadas por Ponciano et al. (2008), no trabalho em que o gelo de O_2 e N_2 é irradiado. Uma diferença notável é, entretanto, a ausência da série $(\text{O})_n\text{N}^+$. No mesmo trabalho, Ponciano et al. (2008) irradiaram gelo puro de O_2 e, apenas a série O_n^+ se faz presente. Analogamente o mesmo experimento - mas com gelo puro de N_2 - foi realizado por Fernandez-Lima et al. (2007), no qual apenas uma série é observada, dessa vez a de N_n^+ .

Baseado nestes três trabalhos, podemos inferir que a presença dos agregados neles produzidos, quando o gelo de N_2O é irradiado, deve-se à quebra da ligação simples entre nitrogênio e oxigênio ($\text{N} \equiv \text{N} - \text{O}$), enriquecendo o plasma com fragmentos de N_2 e O . O não aparecimento da série $(\text{O})_n\text{N}^+$ nos indica que apesar da destruição da molécula de N_2O , ainda assim a ligação tripla nitrogênio-nitrogênio é mantida, ou recuperada rapidamente.

Para o espectro de massa de íons negativos nota-se a presença de três séries de agregados: O_n^- , $(\text{O})_n\text{N}_2^-$ e $(\text{O})_n\text{N}_4^-$. Estas mesmas séries haviam sido identificadas por Ponciano et al. (2008) no gelo de N_2+O_2 , apesar de vistas em quantidades relativas diferentes, provavelmente devido à maior quantidade de moléculas N_2 em relação às de O_2 na amostra.

Em relação à série de agregados iônicos de oxigênio, os rendimentos de desorção de íons em ambos os espectros (Figura 3.18) oscilam com uma periodicidade de dois e três átomos de oxigênio (sugerindo agregados de ozônio), característica também relatada por Ponciano et al. (2008). Eles observaram a mesma periodicidade irradiando gelo de O_2 puro. Antes, Stulik et al. (1983) e Tonuma et al. (1994) relataram o mesmo efeito para agregados iônicos positivos e negativos.

A excitação eletrônica é o principal mecanismo de transferência de energia do projétil com energia cinética na ordem de MeV para os átomos-alvo. Para os casos em que a energia transferida é maior do que a energia de ioniza-

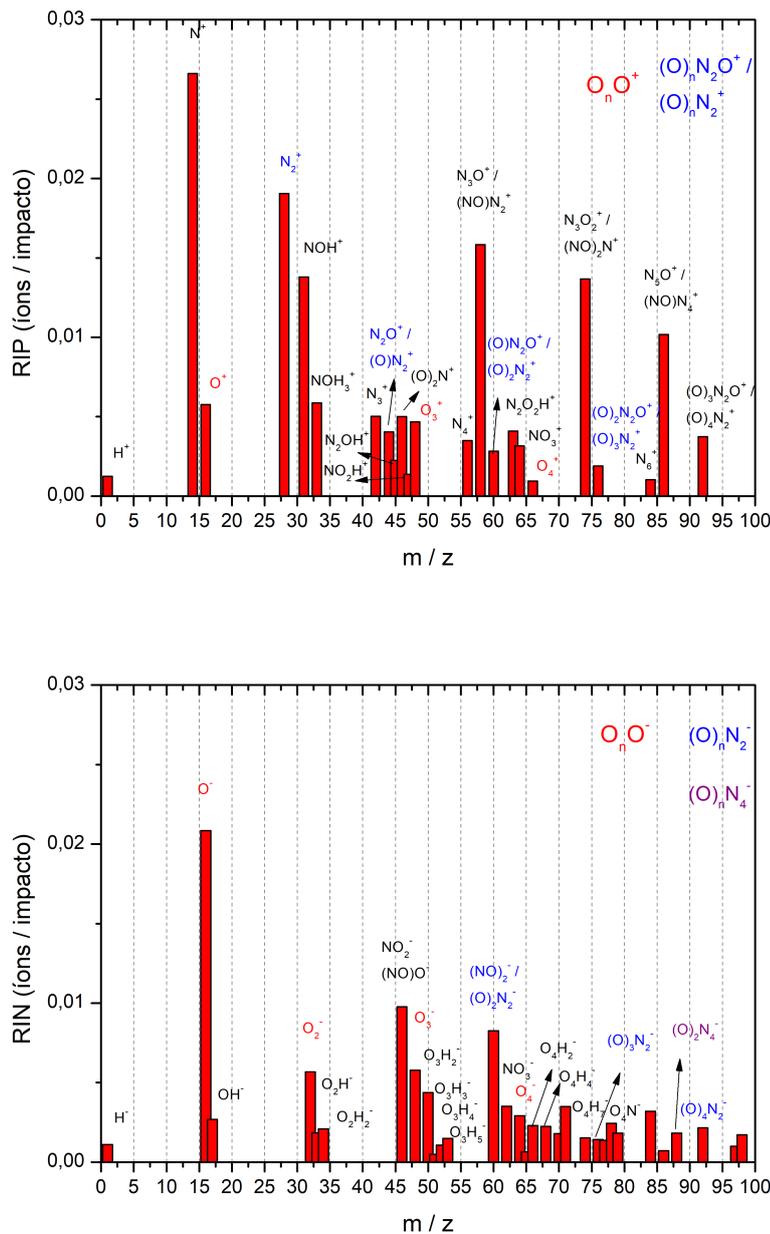


Figura 3.18: Distribuições de rendimentos de desorção de íons secundários positivos e negativos em função da razão massa/carga até 100 u. Os íons secundários foram emitidos pela irradiação da mistura de N₂O:H₂O.

ção, ocorre a emissão de elétrons secundários. Se o elétron emitido tiver baixa energia cinética (de até alguns eV), é muito provável que ele seja capturado por espécies moleculares próximas, formando ânions; se possuir dezenas de eV, eles provocam novas ionizações, formando cátions nas moléculas vizinhas. Desde que esses ânions ou cátions sejam produzidos perto da superfície alvo, eles podem escapar do sólido como íons secundários (ver, Iza et al. (2005) e referências nele indicadas).

3.2

Dependência da dessorção iônica com a nuclearidade

Como afirmado antes, a interação de projéteis pesados rápidos com a superfície de gelos astrofísicos induz com eficiência a formação e emissão de várias séries de agregados de íons. As distribuições de rendimento de dessorção relativo que foram medidas neste trabalho são apresentadas nesta seção. Os rendimentos de dessorção são mostrados em função do número n de monômeros (nuclearidade) para agregados iônicos positivos e negativos. A função que melhor ajusta os dados experimentais desses rendimentos é a soma de duas exponenciais decrescentes, correspondentes a dois regimes:

$$Y = Y_0^R e^{-k_R n} + Y_0^L e^{-k_L n} \quad (3-1)$$

onde Y é o rendimento de dessorção observada para cada íon secundário da série, e n é nuclearidade do agregado; Y_0^R e Y_0^L são os parâmetros de ajuste iguais aos valores obtidos para cada regime da equação quando $n = 0$; k_R e k_L são os parâmetros de inclinação para as duas exponenciais decrescentes: um representando a função de decaimento rápido (R) e o outro a função de decaimento lento (L). Este procedimento corrobora com as conclusões de outros autores (MARTINEZ et al., 2006; PONCIANO et al., 2008; MARTINEZ et al., 2015; RIBEIRO et al., 2020).

A discussão sobre regimes rápidos e de baixa emissão está relacionada a um modelo proposto para emissão de agregados baseado em dois processos de dessorção simultâneos e independentes. A energia transferida para a amostra devido à interação íon-alvo permite a emissão de elétrons secundários ao longo da trajetória do íon, criando um campo elétrico típico de $\sim 1 \text{ V} / \text{Å}$. Conforme discutido anteriormente, esse fenômeno cria duas regiões dentro do sólido: o infratraço ($r \sim 1,5 \text{ Å}$), região positiva muito próxima em torno ao traço do projétil e emissora de elétrons secundários, e o ultratraço ($r \sim 15 \text{ Å}$), região negativa mais distante e coaxial com a outra.

No infratraço, durante dezenas de picossegundos após o impacto, ocorrem processos de dissociação e recombinação molecular, gerando um plasma temporário. A recombinação subsequente tende a sintetizar agregados estáveis com um pequeno número de constituintes (no chamado regime rápido -R). A produção de grandes agregados nesta região é improvável, uma vez que existe uma quantidade relativamente pequena de material ejetado (milhares de átomos) com altas velocidades de emissão ($\sim 30 \text{ km} / \text{s}$). Uma distribuição de massas com decaimento decrescente rápido (isto é, para grandes valores de k_R) é esperada. Após 10^{-10} s , ocorre o relaxamento da região e a fragmentação causa a emissão de pequenas e grandes partes fraturadas da superfície sólida

(regime lento -L). Geralmente, as formas de distribuição de rendimento do agregado (k_L) são praticamente as mesmas, o que pode indicar que o padrão de fragmentação sólida é independente do poder de freamento (por exemplo, Hedin et al. (1985); Martinez et al. (2006); Ponciano et al. (2008)).

3.2.1

Séries de agregados iônicos de H₂O (Ar atmosférico)

Para o gelo de gases condensados do ar atmosférico, foram detectados sete séries de agregados: N_n^+ ; $(N_2)_nNO^+$; $(H_2O)_nH_3O^+$; $(H_2O)_nC^+$; O_n^- ; $(H_2O)_nO^-$; $(H_2O)_nOH^-$. Estas séries já foram detectadas previamente para diferentes experimentos de gases condensados, como em Collado et al. (2004) (H₂O puro), Fernández-Lima et al. (2007) (N₂), e Ponciano et al. (2008) (N₂ + O₂).

Para cada série de agregados iônicos, suas componentes são apresentadas em termos de rendimentos relativos, em função da sua nuclearidade. Assim, percebe-se que todas possuem um comportamento de decaimento exponencial, o que pode nos fornecer informações sobre a quantidade que cada agregado está sendo formado, criando uma base para a compreensão do mecanismo de formação desses agregados.

3.2.1.1

Séries de agregados iônicos positivos dessorvidos de H₂O (Ar atmosférico)

Para os agregados N_n^+ , na Figura 3.19 apresenta um comportamento que é razoavelmente bem ajustado pela soma de duas exponenciais. Uma delas nos fornece informações principalmente sobre os membros com menor massa da série, e a outra para os de maior massa. Como visto, os valores de k_R e k_L , apresentam um fator de decaimento com a nuclearidade n para os íons de menor massa 10 vezes maior que a constante de decaimento para os com maior massa. Esta relação já foi encontrada para diferentes agregados de várias misturas de gelos diferentes, o que nos diz que, é uma relação que provém do processo físico. Algumas flutuações em torno desta função ocorrem e serão posteriormente discutidas.

A Figura 3.20 mostra a distribuição de rendimentos de dessorção para os agregados de nitrogênio atrelados a um radical NO^+ ; de modo similar aos resultados da Figura 3.19. Os pontos experimentais são bem descritos por uma soma de duas exponenciais. Nota-se que a constante de decaimento rápido possui um valor muito próximo daquela do agregado de N_n^+ , sugerindo fortemente que os elementos de menor massa dos agregados iônicos dessorvidos dos dois gelos possuem um processo de formação similar. Apesar da mistura

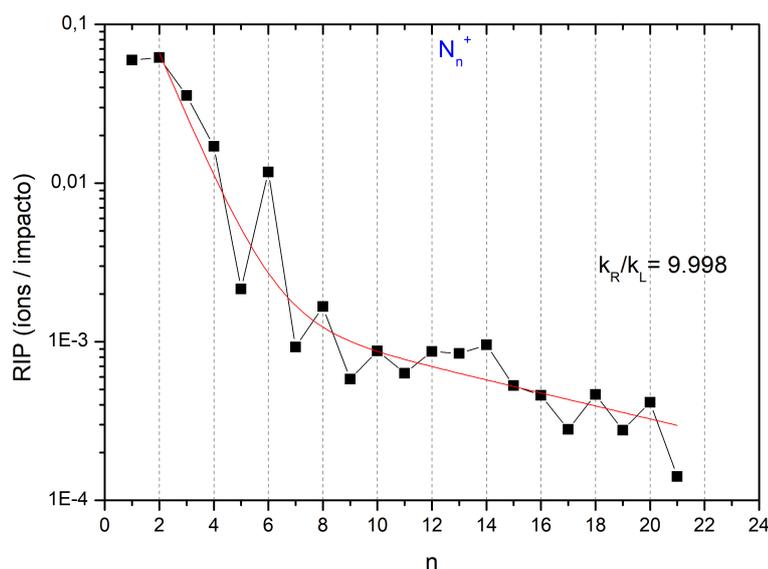


Figura 3.19: Distribuição de rendimentos de dessorção para N_n^+ . A distribuição foi ajustada pela soma das duas exponenciais descritas pela equação 3-1.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812698/CA

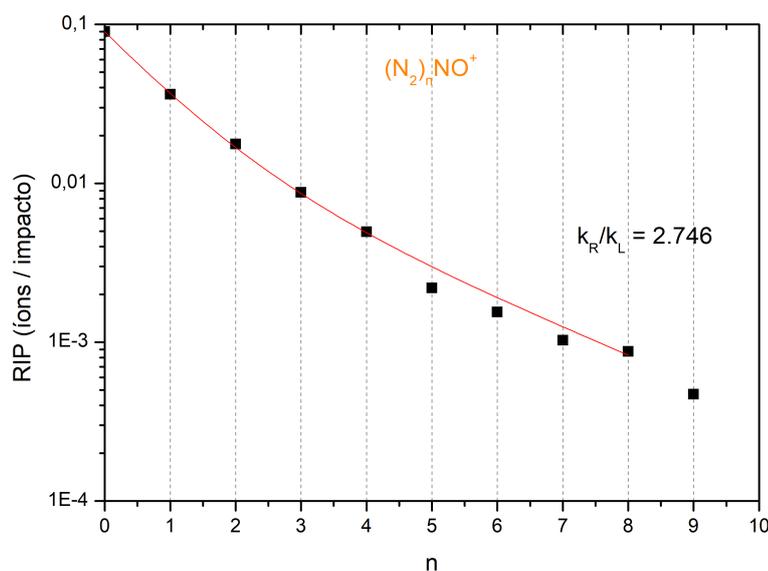


Figura 3.20: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(N_2)_nNO^+$. A distribuição foi ajustada pela soma das duas exponenciais descritas pela equação 3-1.

de gelos $N_2 + O_2$ feita por Ponciano et al. (2008) ter similaridades com a mistura aqui apresentada, não foi relatada a criação do agregado $(N_2)_nNO^+$. Uma possível explicação é a diferença na abundância relativa entre os dois gases nas duas misturas, além da presença de água no sistema.

A Figura 3.21 apresenta a distribuição de rendimentos de dessorção para os agregados $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. Os dados experimentais são bem ajustados por uma única exponencial, caracterizada pela constante k_L . É importante ressaltar que a distribuição para os membros da série com $n \geq 1$ obedece a um decaimento único, excetuado o íon de água protonada H_3O^+ . Isto indica que o agregado de $(\text{H}_2\text{O})_n$ possui o mesmo mecanismo de formação para toda a série. Tal comportamento para o gelo puro de H_2O não foi observado por Collado et al. (2004); a diferença ocorre provavelmente devido a mistura com outros gases, como nitrogênio e oxigênio. Ao contrário, de Barros et al. (2011) irradiando gelo de água a temperaturas mais altas, 80 K, com feixes de nitrogênio de MeV encontraram um comportamento similar para a distribuição deste agregado.

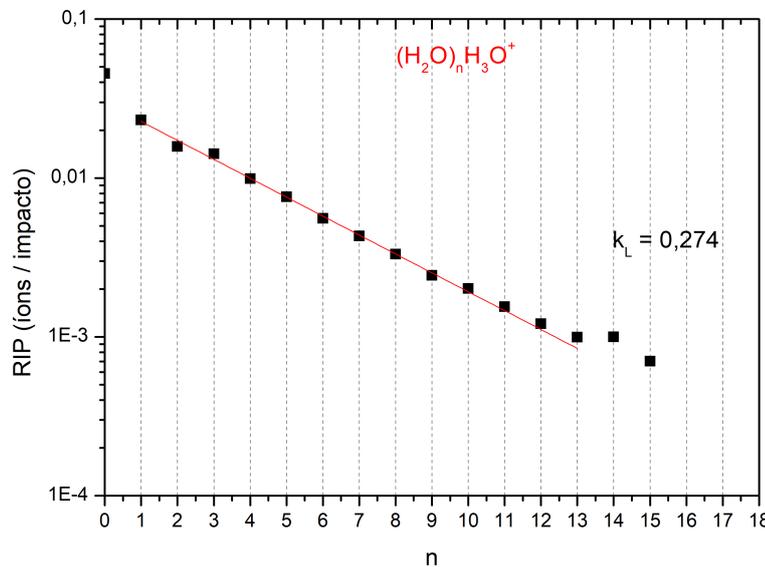


Figura 3.21: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais decrescentes.

A série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{C}^+$, cuja distribuição de rendimentos de dessorção é apresentada na Figura 3.22, não foi identificada em trabalhos prévios. A dessorção deste agregado híbrido deve ser atribuída à condensação de H_2O e de CO_2 existentes no ar atmosférico. O rendimento de dessorção desta série também é descrito pela soma de duas exponencias. A razão entre os dois coeficientes de decaimento R e L é da ordem de 10, comportamento também verificado em outras distribuições observadas no presente trabalho.

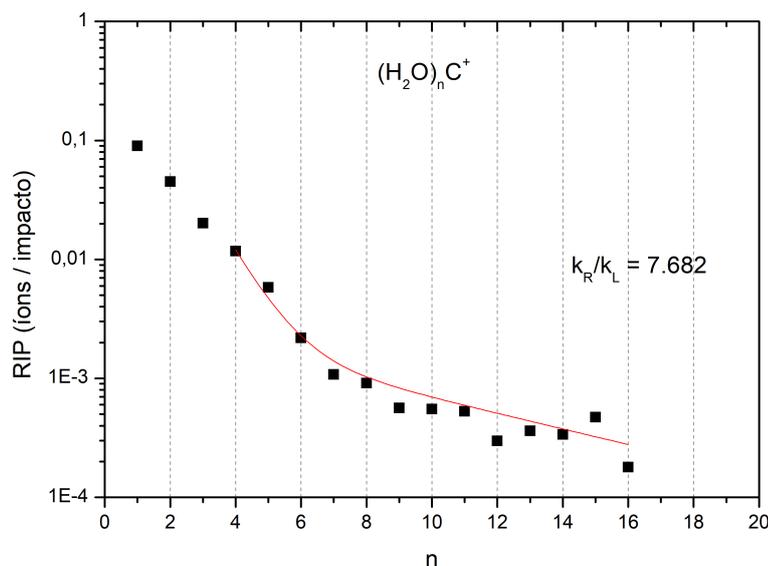


Figura 3.22: Distribuição de rendimentos de dessorção da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{C}^+$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

3.2.1.2

Séries de agregados iônicos negativos dessorvidos de H_2O (Ar atmosférico)

Para as distribuições correspondentes a íons secundários negativos, os resultados obtidos são análogos aos da irradiação de gelos puros de água e de oxigênio. A série dos agregados O_n^- , figura 3.23, possui os maiores rendimentos. Isso concorda com os resultados de Ponciano et al. (2008), que analisaram a mistura $\text{N}_2 + \text{O}_2$. Verificaram que esta distribuição de agregados exibe oscilações com uma periodicidade de $n = 3$, sugerindo a formação da estrutura molecular O_3 . Porém, no presente trabalho, essa periodicidade não é observada de forma clara.

As demais distribuições correspondem a diferentes ânions ligados a agregados de água, dois deles sendo O^- e OH^- , figuras 3.24 e 3.25. Estas mesmas distribuições foram observadas em experimentos com condições similares para gelos de água, realizados por Collado et al. (2004). Com exceção do ânion molecular OH^- , as distribuições decaem segundo uma única exponencial compatível com o decaimento lento. Isto é atribuído ao fato do agregado $(\text{H}_2\text{O})_n$ poder se ligar a diferentes radicais, tanto positivos como negativos, H_3O^+ , C^+ , O^- e OH^- . Entretanto, como o track é positivo, ele repele os agregados positivos que estão na superfície e retarda a emissão dos negativos. Espera-se que a contribuição dos primeiros seja maior entre os componentes do regime rápido.

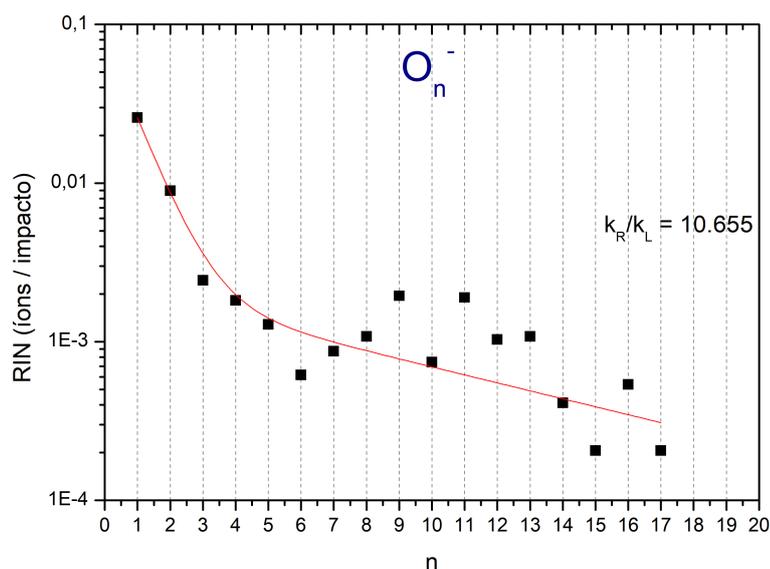


Figura 3.23: Distribuição de rendimentos de dessorção para O_n^- . A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812698/CA

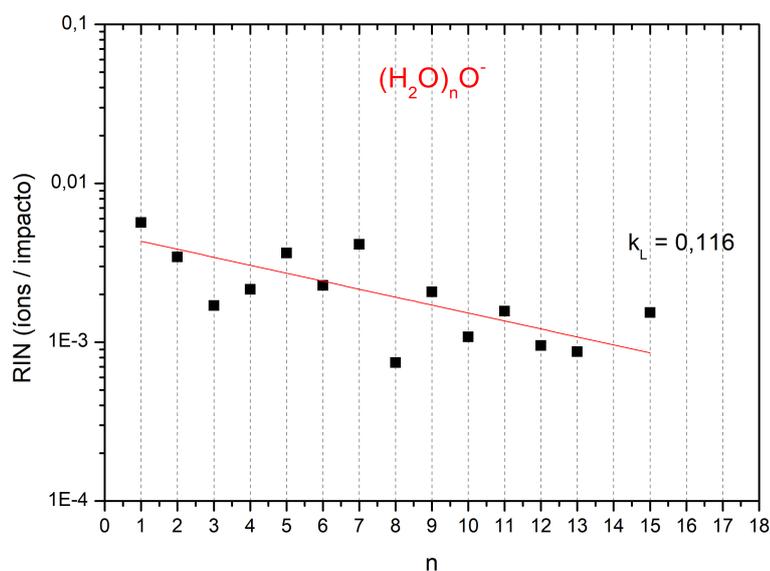


Figura 3.24: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nO^-$. A distribuição foi ajustada por uma exponencial.

3.2.2

Séries de agregados iônicos de $C_2H_6 \cdot H_2O$ e $C_2H_2 \cdot H_2O$

Para o caso da dessorção a partir da mistura de gelos $C_2H_6 \cdot H_2O$ e $C_2H_2 \cdot H_2O$, um grande número de séries de agregados foi observado. Isso se deve à atomização molecular no traço que, libera grande número de átomos de

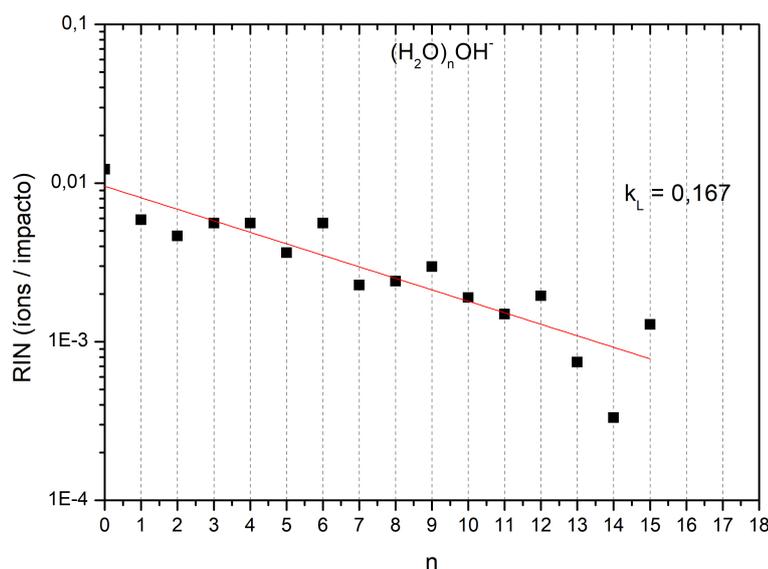


Figura 3.25: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

hidrogênio. Em consequência, a análise dos dados torna-se bastante complexa, já que a partir de um certo valor massa/carga, a identificação dos agregados é ambígua pois as linhas das séries em função da massa se cruzam. A literatura é pobre neste tipo de estudo, servindo como um obstáculo a mais para a identificação desses agregados.

Abplanalp e Kaiser (2016) e Abplanalp e Kaiser (2017) (irradiando com elétrons de 5 keV) observaram uma série de grupos de hidrocarbonetos, a partir da irradiação de C_2H_6 e C_2H_2 puros, grupos estes com estequiometria C_nH_X , onde $X = 2n+2; 2n; 2n-2; 2n-4; 2n-6; 2n-8; 2n-10; 2n-12; 2n-14; 2n-16$. Estes trabalhos confirmam a identificação de diversos agregados encontrados no presente trabalho. Por terem sido usados projéteis com diferentes poder de freamento, a atomização do hidrogênio se deu de forma mais intensa e mais membros dessas puderam ser observados com o bombardeio por FF. Em razão dessas dificuldades para a identificação de diferentes agregados, decidimos alocar as massas observadas em uma única série de agregados, a $(\text{C}_2\text{H}_2)_n^+$, sabendo que a ela fica associada a um rendimento de dessorção maior do que o esperado.

A figura 3.26 mostra a série de agregados $(\text{C}_2\text{H}_2)_n^+$ provenientes dos gelos de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$. Nota-se que, apesar da diferença de estequiometria dos dois hidrocarbonetos, a série é formada no regime lento com o mesmo coeficiente de dessorção lento. São os primeiros membros da série, constituídos por agregados pequenos e mais fáceis de serem sintetizados, que acusam a

diferença de estequiometria: o decaimento no regime rápido é muito diferente para os dois gases condensados. Não deixa de ser paradoxal que C_2H_6 condensado cause a dessorção de C_2H_2 com um rendimento muito maior do que C_2H_2 condensado, onde a molécula C_2H_2 encontra-se pré-formada. Possivelmente a perda de átomos de hidrogênio possa ser a chave da explicação: no infratracço, se C_2H_6 perde de 1 a 4 átomos de H, ainda pode formar C_2H_2 ; já o C_2H_2 , se perder algum átomo de H, não pode mais dessorver o próprio C_2H_2 .

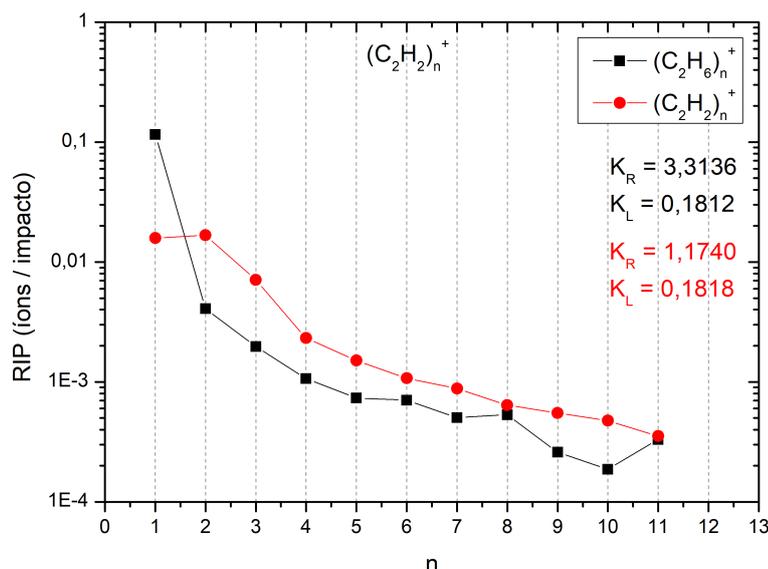


Figura 3.26: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(C_2H_2)_n^+$, proveniente da irradiação dos gelos de $C_2H_2:H_2O$ e $C_2H_6:H_2O$. A distribuição pode ser ajustada pela soma de duas exponenciais discutidas na equação 3-1.

3.2.3

Séries de agregados iônicos de $N_2O:H_2O$

Para o gelo de $N_2O:H_2O$, foram identificados séries de agregados similares aos encontrados por Ponciano et al. (2008), obtidos através do bombardeio de uma mistura de $N_2:O_2$. Os agregados encontrados são: N_n^+ ; O_n^+ ; $(O)_nN_2^+$; O_n^- ; $(O)_nN_2^-$; $(O)_nN_4^-$. A principal diferença entre os dois resultados é a ausência da série O_nN^+ , observada por Ponciano et al. (2008) mas não identificada no trabalho atual. Esta diferença nos indica que a mistura com água modifica as preferências na ligação com os átomos de nitrogênio, mostrando mais uma vez que, além das diferenças nos rendimentos de dessorção, a composição do gelo original altera os caminhos de formação das possíveis séries de agregados.

A figura 3.27 mostra a distribuição de rendimentos de dessorção de íons positivos para a série de agregados N_n^+ . Os dados experimentais podem ser descritos aproximadamente pela soma de duas exponenciais, novamente sugerindo que a formação destes agregados se dá em dois processos, um de decaimento lento e outro rápido. Fernández-Lima et al. (2007) realizaram um experimento similar utilizando como alvo um gelo puro de N_2 , obtendo também uma distribuição para a série N_n^+ . Entretanto, a principal diferença entre os resultados dos dois trabalhos é que, quando se trata de alvo de gelo puro de nitrogênio, esse agregado gera um padrão de zig-zag na curva de decaimento, de tal forma que os agregados pares possuem um rendimento maior que os ímpares, indicando uma preferência para agregação de moléculas N_2 . Em contraste, no presente trabalho é observado um padrão periódico suave com um número superior de moléculas. Este comportamento não oscilante ocorre provavelmente pela preferência de ligação entre átomos de N e de O.

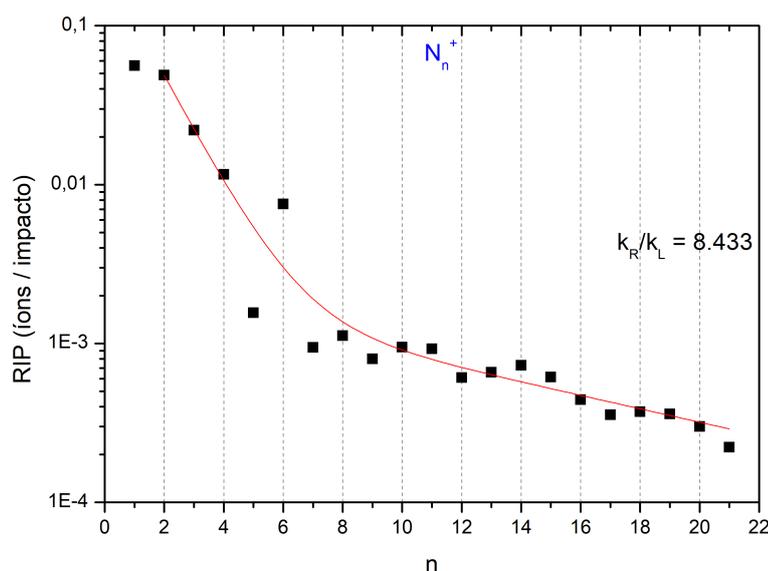


Figura 3.27: Distribuição de rendimentos de dessorção para N_n^+ , proveniente da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

Na figura 3.28, são exibidos os rendimentos de dessorção das séries de agregados de oxigênio, tanto as ionizadas positiva como negativamente. Algo a ser notado é que as duas séries podem ser descritas por funções paralelas; isto é, seus rendimentos de dessorção são proporcionais entre si, possuindo evidentemente os mesmos coeficientes de decaimento. Este é um resultado diferente do encontrado por Ponciano et al. (2008), em experimentos com gelo puro de oxigênio ou com a mistura com nitrogênio $N_2:O_2$, em que as duas séries

se diferenciam por um fator dez no rendimento, apesar de ainda possuírem os mesmos valores de coeficiente de decaimento. Esta diferença talvez seja dada pela preferência de ligação do oxigênio com moléculas de hidrogênio, formando assim os agregados de água como analisado anteriormente.

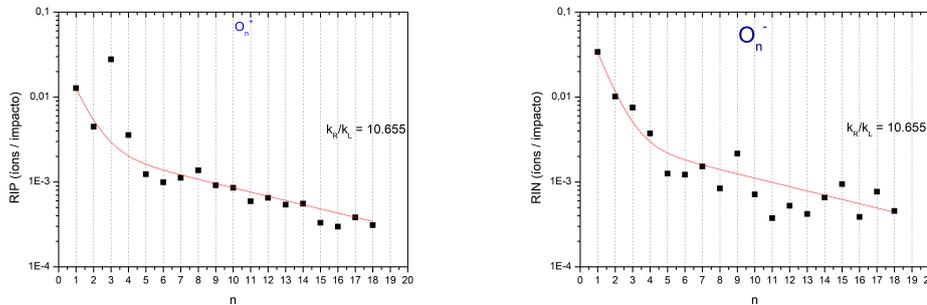


Figura 3.28: Distribuição de rendimentos de dessorção das séries O_n^+ (esquerda) e O_n^- (direita), proveniente da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. A distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

A figura 3.29 mostra os rendimentos para as séries $(O)_nN_2^+$, $(O)_nN_2^-$ e $(O)_nN_4^-$. Nota-se que, apesar de alguma diferença nos primeiros membros da série, os demais possuem um rendimento de dessorção e um comportamento similares, indicando novamente que o mesmo processo é responsável pela formação desses. Com exceção da série $(O)_nN_2^+$, as demais são resultados similares aos encontrados por Ponciano et al. (2008), o que sugere que esses irão surgir de diferentes misturas que possuam o mesmo número de átomos de nitrogênio e oxigênio.

3.3

Dependência da dessorção iônica do gelo de H_2O com o tempo de deposição

Nesta seção, o objetivo é analisar a dependência da dessorção iônica induzida na água condensada com o tempo, uma vez que a superfície da amostra é modificada pela condensação do gás residual (*layering*). Apesar do bombeamento eficiente de uma bomba turbo-molecular, a pressão do gás residual é mantida constante por pequenos vazamentos em conexões e por dessorção nas paredes da câmara.

Para este estudo, fechou-se completamente a válvula de introdução de gás para deposição para evidenciar a deposição de ar atmosférico. A temperatura foi mantida fixa e igual a $T = 10$ K durante todo o experimento. Com o auxílio do criostato e de uma bomba turbomolecular, a pressão residual foi de 10^{-8} mbar.

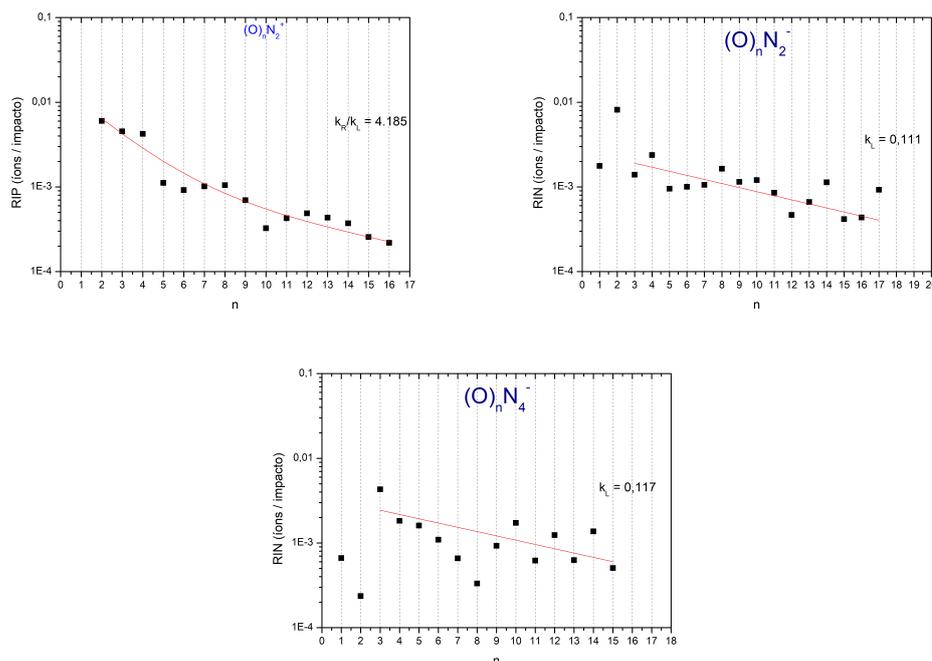


Figura 3.29: Distribuições de rendimentos de dessorção para $(O)_nN_2^+$, $(O)_nN_2^-$ e $(O)_nN_4^-$, provenientes da irradiação do gelo de $N_2O:H_2O$. Apenas a primeira distribuição foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

Durante 24 horas foi adquirida uma sequência de espectros de massa e determinou-se os rendimentos de dessorção do H_3O^+ , íon que caracteriza a presença de água no estado sólido (COLLADO et al., 2004). A figura 3.30 mostra a evolução do rendimento do H_3O^+ em função do tempo. Percebe-se que o rendimento do gelo de água aumenta durante as primeiras quatro horas, porém oscila ao redor de um valor fixo para as horas seguintes. Isso demonstra que, a partir de quatro horas de deposição ocorre uma saturação na dessorção do gelo de água. A amostra original fica recoberta por uma camada de ar atmosférico condensado e os elétrons secundários criados durante a irradiação não conseguem chegar ao detector, impedindo o começo da contagem do tempo de voo.

3.4

Dependência da dessorção iônica com a temperatura da amostra

Nesta seção é analisada a dependência do rendimento da dessorção iônica com a temperatura. O objetivo é estimar a contribuição dos demais gases atmosféricos do espectro para se obter um espectro que seja característico apenas da água. Espectros foram obtidos para dois intervalos de temperatura, e em seguida estes espectros foram subtraídos um do outro, chegando assim a um espectro final que possui somente a contribuição da molécula desejada.

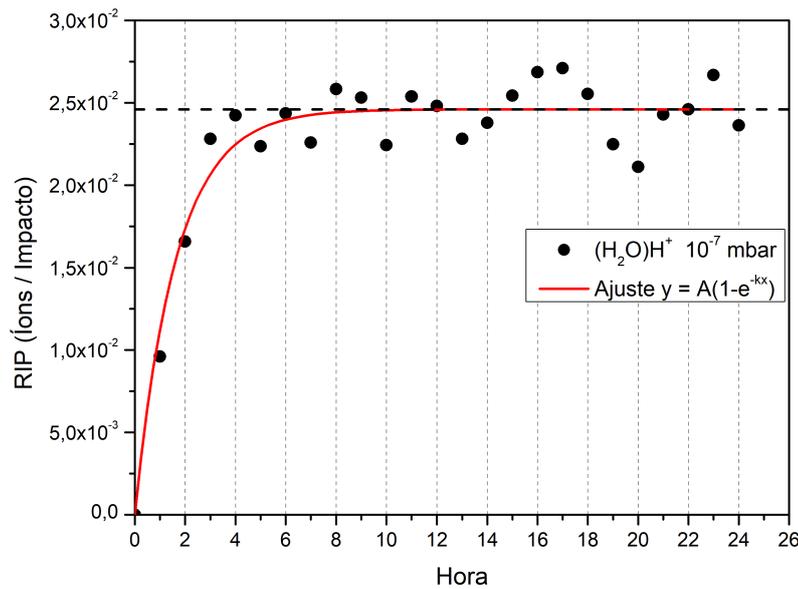


Figura 3.30: Evolução do rendimento de dessorção de H_3O^+ em função do tempo (em horas).

Utilizando essa metodologia, conseguiu-se identificar séries de agregados pertencentes a água, e mostra-se que a mistura influencia no rendimento de dessorção de cada série dessorvida. Podemos imaginar como diferentes agregados de água são ejetados em um ambiente espacial, já que geralmente o gelo de água encontra-se misturado a outros gases condensados.

3.4.1

Dessorção do gelo de H_2O com variação de temperatura

Nesse experimento, manteve-se a válvula de deposição inicial e assim somente a condensação de gás atmosférico ocorreu; em seguida variou-se a temperatura de 40 até 130 K, gerando 16 espectros. A figura 3.31, mostra a variação do espectro com a temperatura. Nota-se que a partir de uma determinada temperatura, aproximadamente igual à 80 K, a contribuição para o rendimento passa a ser proveniente somente da água condensada.

Em seguida, somou-se os espectros para dois intervalos, um intervalo para temperaturas menores que 80 K e outro para as temperaturas maiores. Esses intervalos foram escolhidos por apresentarem espectros diferentes, em que um apresenta a contribuição de todas as moléculas atmosféricas e o outro apenas a água. A figura 3.32 apresenta os dois espectros, o primeiro possuindo contribuição de todos os gases atmosféricos (44-79 K), que chamaremos de espectro ATM, e o segundo somente a contribuição da água atmosférica (84-

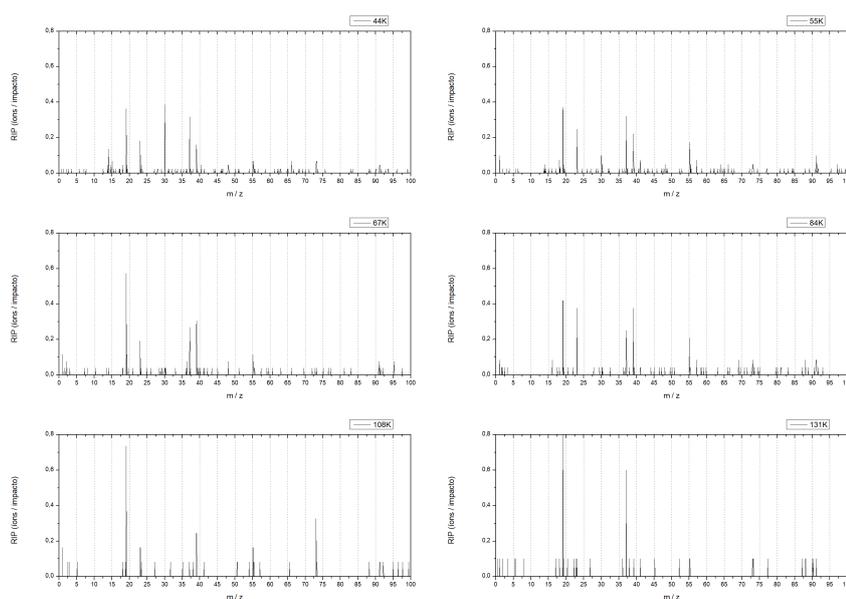


Figura 3.31: Variação do espectro de massa para o gelo de H_2O com a temperatura, no intervalo de 40-130 K.

131 K), que chamaremos espectro H_2O . Vários picos, referentes a outros gases, decrescem e somem depois de uma determinada temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812698/CA

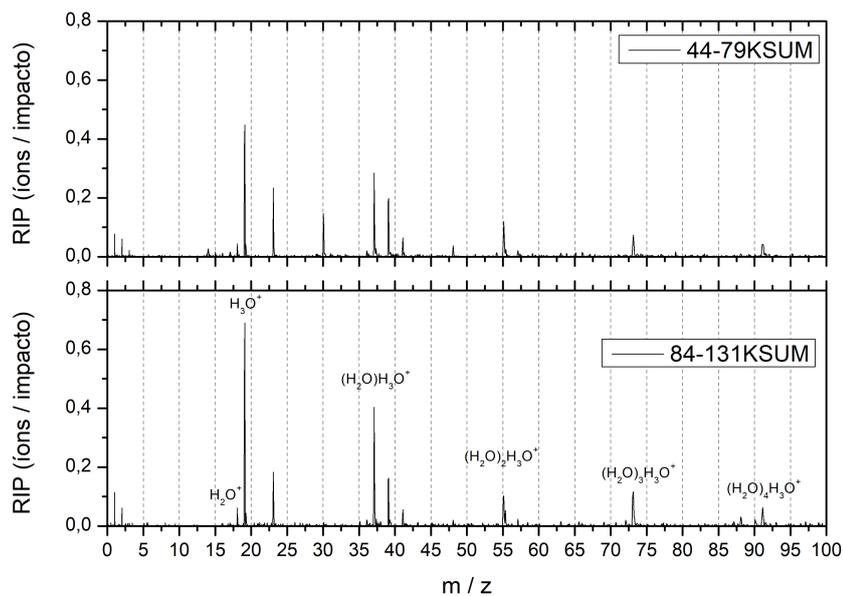


Figura 3.32: Soma dos espectros de massa para o gelo de H_2O . Espectros com temperatura entre 44 – 79 K (Superior), e espectros com temperaturas entre 84 – 131 K (Inferior).

A figura 3.33, mostra o efeito da subtração de um espectro pelo outro. O espectro superior apresenta a subtração do espectro H_2O pelo ATM; o segundo mostra o contrário, o espectro ATM menos o de H_2O . É obtido um espectro próximo ao espectro puro de água para o primeiro caso, e para o segundo caso observamos todas as contribuições provenientes dos demais gases atmosféricos.

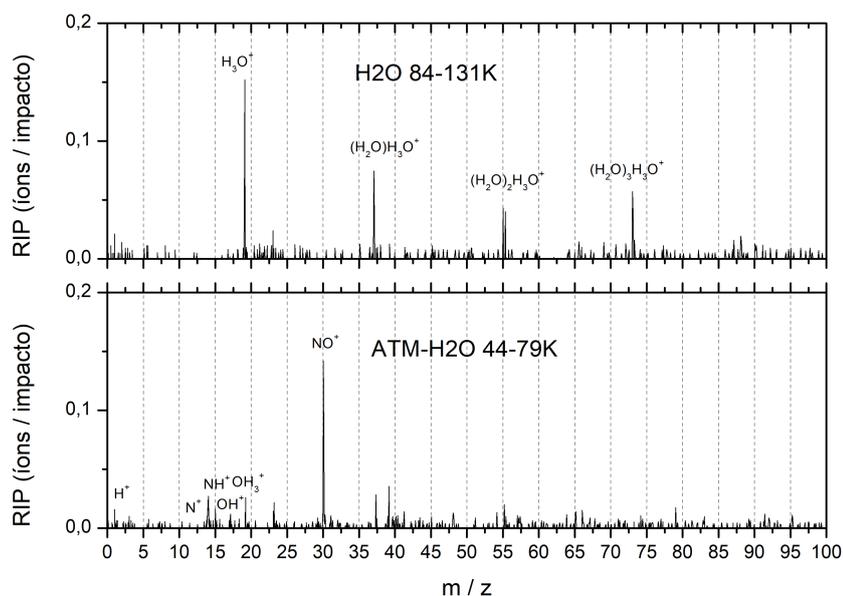


Figura 3.33: Subtração dos espectros de massa apresentados na figura 3.32. Espectro obtido no intervalo 84 – 131 K menos o espectro obtido no intervalo 44 – 79 K (Superior), e a subtração com ordem inversa (Inferior).

O espectro encontrado, que mostra a contribuição da água pura, é bastante similar aos encontrados por Collado et al. (2004) e por de Barros et al. (2011), em experimentos análogos com água pura, em que se observa a contribuição da série de agregados de água com o radical de água protonada (H_3O^+). Porém, a menos um fator dez no rendimento de dessorção, também é observada uma outra série não reportada em trabalhos anteriores: a série de agregados de água acoplada ao radical H_2O^+ . Essa segunda série é em geral negligenciada devido ao seu baixo rendimento de dessorção, já que na análise atual, foram somados vários espectros com o propósito de aumentar a estatística da medida.

A figura 3.34 mostra a distribuição de rendimentos de dessorção para essas duas séries. As duas distribuições podem ser representadas pela soma de duas exponenciais, indicando uma vez mais a ocorrência de dois processos de formação para esses agregados, um de decaimento rápido em massa e outro lento. Apesar da diferença de valor absoluto, as duas curvas possuem os mesmos

valores de coeficientes de decaimento, evidência de que tais resultados são gerados por processos de formação de agregados similares.

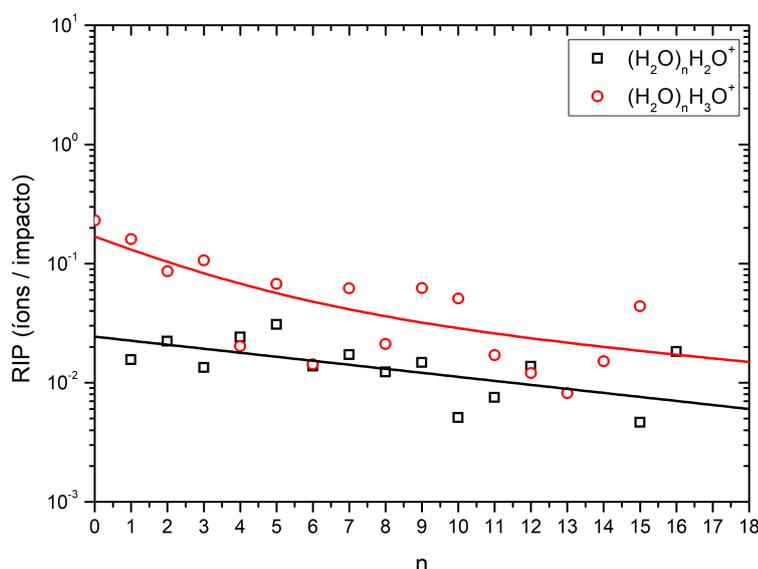


Figura 3.34: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. Houve subtração de espectro fundo. A distribuição de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

Uma verificação da consistência do processo de subtração de espectros é conferir se a distribuição de rendimentos para os agregados de água é numericamente estável. Para isso, as distribuições das duas séries foram determinadas usando diretamente o espectro do gelo H_2O , sem sua subtração. A figura 3.35 mostra que, apesar da variação em valor absoluto, já que a subtração também estaria retirando contribuição de água, e uma variação na taxa de decaimento, principalmente para os íons mais leves, a forma de decaimento das duas séries se mantém, sendo praticamente o mesmo da Figura 3.33.

Com essa verificação mostra-se que o procedimento de subtração de espectros pode ser utilizado para estudar as distribuições de rendimentos de dessorção para gelos ditos “puros” (aquele que contém somente uma espécie molecular na sua composição), mesmo com dados provenientes da mistura com água.

3.4.2

Dessorção do gelo de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$

Com o objetivo de estudar o comportamento das duas séries de agregados de água, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, quando o gelo de água está misturado

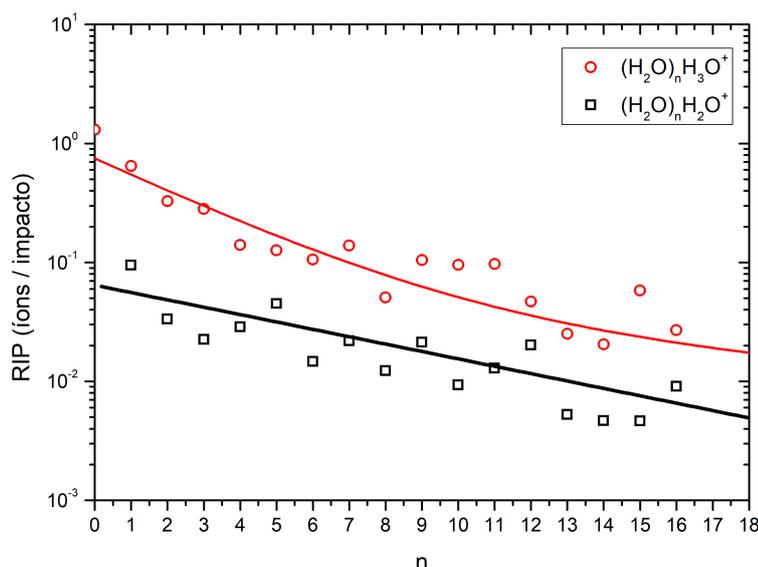


Figura 3.35: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. Não houve subtração do espectro de fundo. A distribuição de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ foi ajustada pela soma de duas exponenciais.

com gases condensados, foram feitas análises similares para experimentos com $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$. O critério desta escolha desses gases é a polaridade molecular: o etano é apolar enquanto o óxido nitroso é polar (polaridade igual a $5,5 \times 10^{-31}$ C.m).

3.4.2.1

Dessorção do gelo de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$

Nesse experimento, C_2H_6 foi depositado continuamente sobre o substrato, concomitantemente com deposição de ar atmosférico. A temperatura foi variada de 40 a 120 K no intervalo de 8 horas. Denomina-se espectro 1 a soma de todos os espectros adquiridos de 43 K a 79 K, e de espectro 2 a soma dos espectros de 85 K a 132 K. Depois, subtraiu-se o espectro 1 do espectro 2, com o objetivo de ter um espectro com boa estatística e que não contivesse a contribuição de gases condensados outros que C_2H_6 e a H_2O . A temperatura 80 K corresponde àquela de sublimação do C_2H_6 ; assim, o espectro 2 contém as contribuições de uma amostra empobrecida de C_2H_6 ; parte dele continua na amostra pois permanece disperso em gelo de água.

A Figura 3.36 mostra os espectros 1 e 2. Grande parte dos picos do espectro 1, provenientes dos hidrocarbonetos dessorvidos, não está presente no espectro 2, o que confirma a diminuição da contribuição de C_2H_6 .

O espectro 2, adquirido no intervalo 85-132 K, é bem similar ao espectro

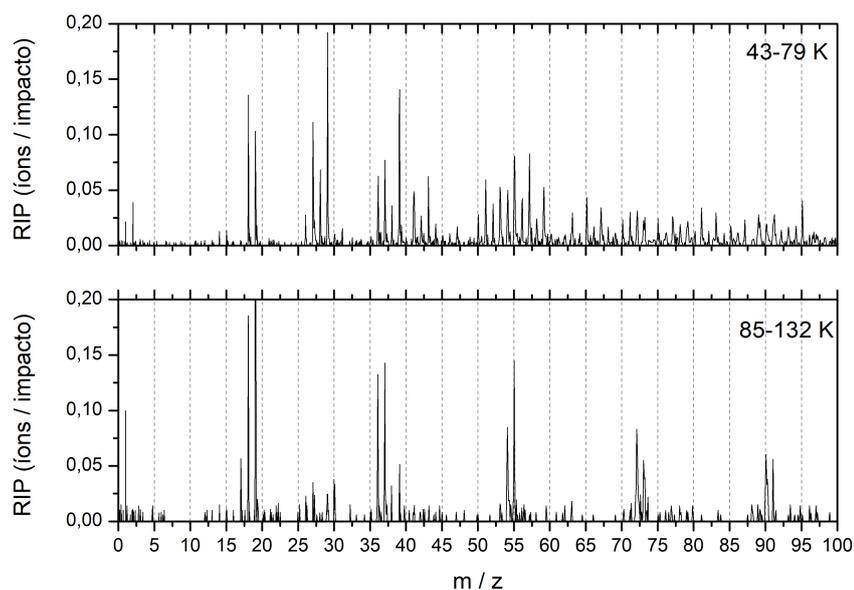


Figura 3.36: Subtração dos espectros de massa 1 e 2. Espectro com intervalo 43 K a 79 K menos o espectro obtido no intervalo 85 K a 132 K (Superior), e a subtração com ordem inversa (Inferior).

de água, porém com uma diferença notável: a série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ é bem mais pronunciada, já que é uma série proveniente unicamente de água "pura". Para examinar mais claramente o efeito da sublimação, calculou-se as diferenças espectro 2 - espectro 1 e espectro 1 - espectro 2, omitindo-se os valores negativos (obviamente $A-B = -(B-A)$, por essa razão os rendimentos negativos foram considerados nulos). Tem-se a figura 3.37.

Percebe-se, para a diferença espectro 2 - espectro 1, que o espectro apresenta contribuição somente da água, formando as duas séries encontradas anteriormente: essas duas séries aparecem sempre juntas, esse comportamento foi analisado até os íons de massa 300 u. No segundo caso, espectro 1 - espectro 2, a existência das famílias de hidrocarbonetos, C_nH_m^+ é destacada. Uma discussão sobre este ponto encontra-se na Seção 3.4, no capítulo 3.

Outro fato interessante é a mudança da contribuição dos íons H^+ e H_2^+ nos espectros 1 e 2. Para os espectros adquiridos com o alvo mais quente, temos uma grande contribuição de H^+ , enquanto aqueles correspondentes a baixas temperaturas a contribuição de H_2^+ é maior. Isso provavelmente se deve a facilidade com que o H^+ tem de se ligar com os átomos de carbono, formando assim os membros das famílias de hidrocarbonetos, o que acaba por sua vez, diminuindo a população relativa de H^+ em comparação com H_2^+ .

Para analisar possíveis efeitos da mistura de gases nos rendimentos de dessorção dos íons negativos, o mesmo procedimento foi repetido. A figura 3.38

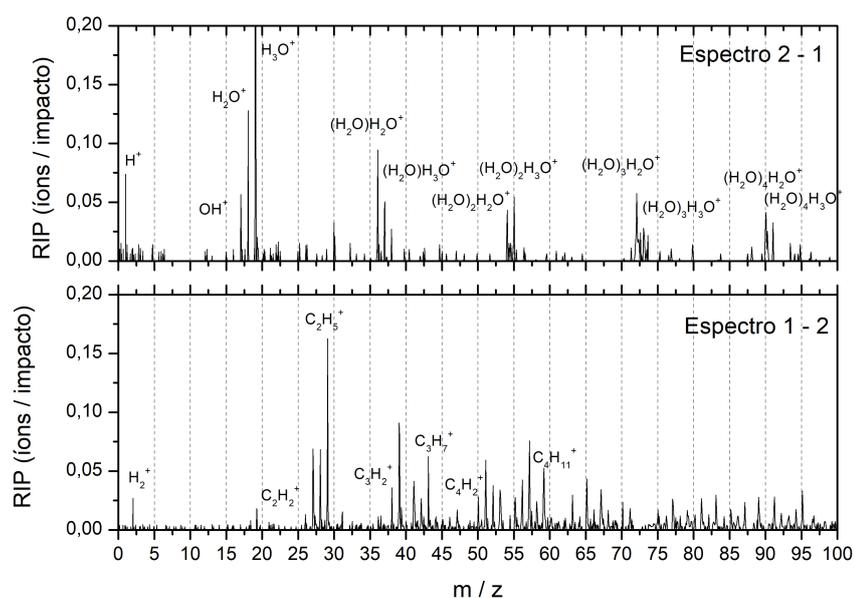


Figura 3.37: Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2 - espectro 1 e b) espectro 1 - espectro 2, omitindo-se os valores negativos.

apresenta os espectros 1 e 2 para os íons negativos provenientes dessa mistura; o espectro 2 é bastante similar ao encontrado por Collado et al. (2004); nele, a existência de duas séries de agregados, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}^-$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$, é bastante visível. O espectro 1 mostra que as maiores contribuições são oriundas de hidrocarbonetos que possuem uma maior facilidade de se tornarem ânions.

Continuando o procedimento, subtraiu-se o espectro 2 do 1, e vice-versa, o que visto é apresentado na parte superior da figura 3.39. É possível então “limpar” parcialmente o espectro, com o objetivo de identificar os íons que apresentam maior rendimento de dessorção. Para a subtração do espectro 2 pelo 1, consegue-se identificar os membros das duas séries citadas acima. Já no do caso do espectro 1 menos o 2, consegue-se observar que a maior contribuição provém do C_2H^- , C_4H^- e C_6H^- , ou seja, de pequenos agregados de carbono que se ligam ao íon negativo de hidrogênio.

Das figuras 3.37 e 3.39, as distribuições de rendimentos para as séries identificadas: $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}^-$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ foram determinadas. Essas distribuições estão apresentadas na figura 3.40.

Um resultado notável é o fato de que os íons da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ apresentarem rendimento igual ou maior que o dos agregados da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, situação não observada no caso de gelo puro de H_2O . Isso sugere que uma estrutura do gelo constituída de moléculas de água circundadas por moléculas de C_2H_6 interfere na criação dos agregados. Com efeito, a distribuição para a sé-

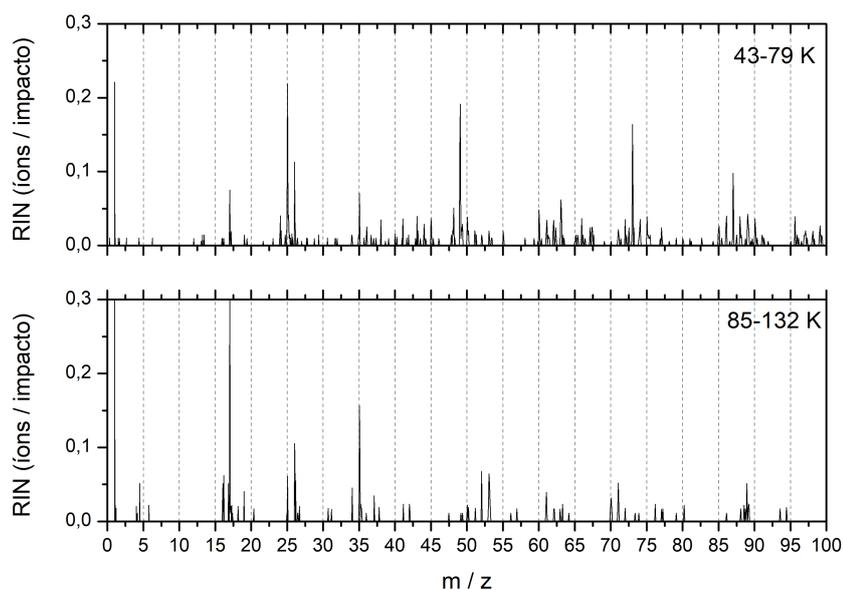


Figura 3.38: Espectro de massa para os íons secundários negativos no intervalo de temperatura de 43 K a 79 K (Superior), e 85 K a 132 K (Inferior).

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812698/CA

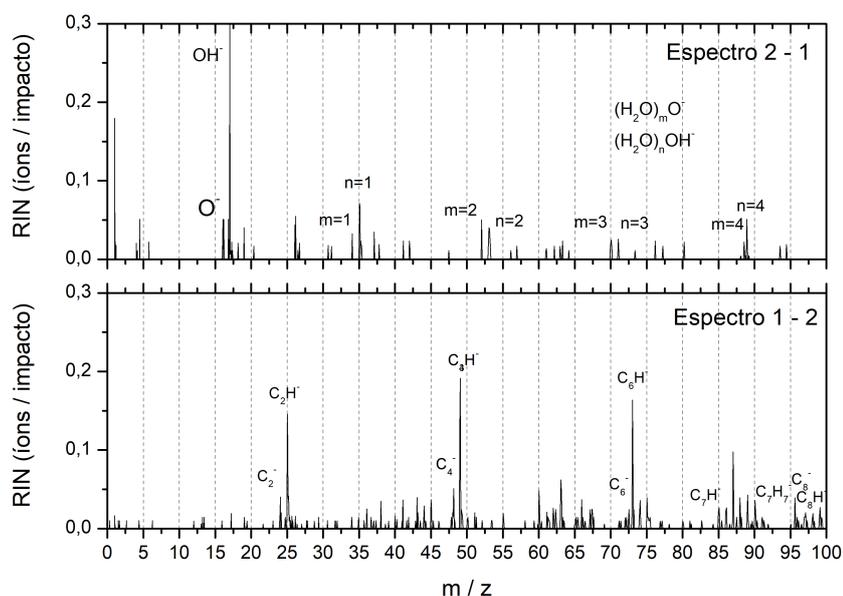


Figura 3.39: Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2- espectro 1 e b) espectro 1 - espectro 2, omitindo-se os valores negativos.

rie $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ é melhor aproximada a uma única exponencial, indicando que há somente um processo de criação para os seus membros, algo não observado para os agregados de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$.

Para as séries de íons negativos dessorvidos, as duas distribuições são

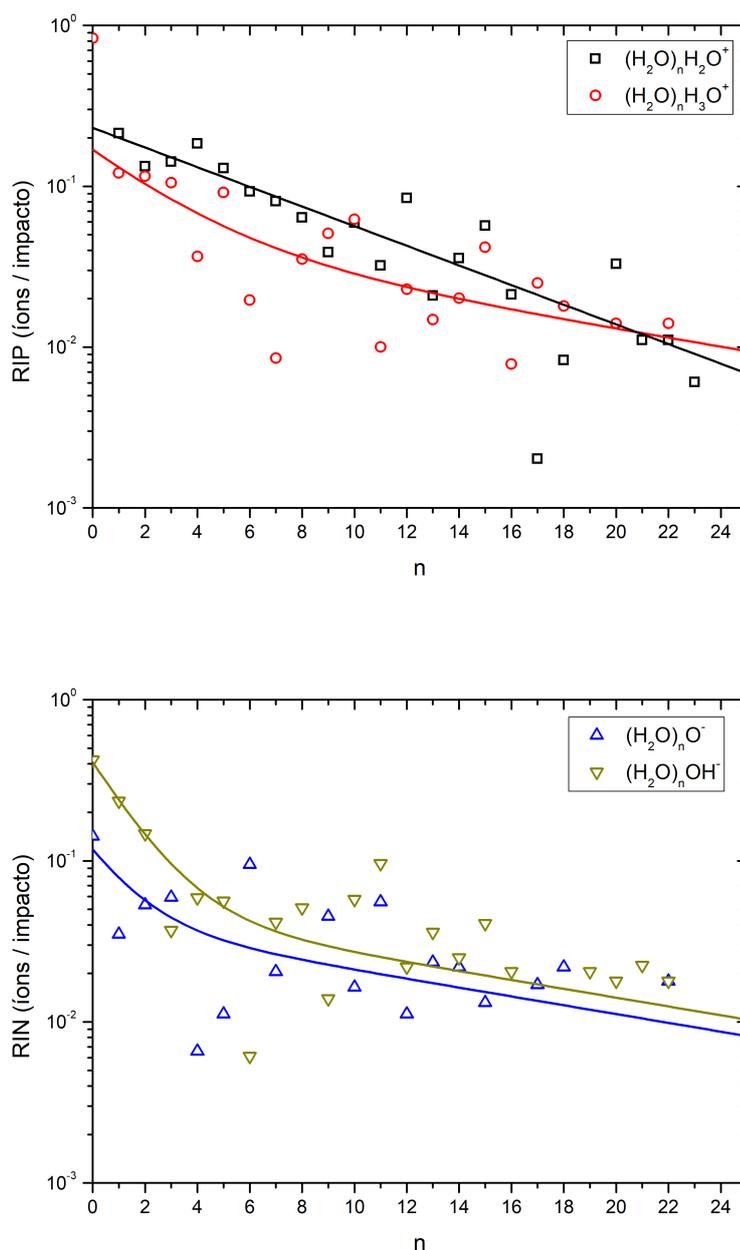


Figura 3.40: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(H_2O)_nH_2O^+$ e $(H_2O)_nH_3O^+$ (Superior), $(H_2O)_nO^-$ e $(H_2O)_nOH^-$ (Inferior). As distribuições foram ajustadas pela soma de duas exponenciais.

muito bem aproximadas pela soma de duas exponenciais com coeficientes de decaimento quase iguais, já que as duas curvas se apresentam praticamente paralelas uma da outra. Esse resultado também foi encontrado por Collado et al. (2004), através da irradiação de água pura por dois feixes diferentes: fragmentos de fissão do califórnio e íons de nitrogênio com energia de 830 keV. Ao contrário do observado para íons positivos dessorvidos, o fato do gelo de água estar misturado com o de outro gás não influencia no processo de

formação dos agregados negativos.

3.4.2.2

Dessorção do gelo de $N_2O:H_2O$

Depositou-se continuamente N_2O gasoso sobre o substrato a 10 K, concomitantemente com a deposição de água atmosférica oriunda de vazamentos. Em seguida, sob condição de pressão residual constante, aumentou-se a temperatura do substrato, com o propósito de estudar como o rendimento de dessorção dos íons emitidos pelo gelo de $N_2O:H_2O$ irradiado evolui com a temperatura. De modo similar as subseções anteriores, somou-se os espectros adquiridos com amostras nas temperaturas entre 30 e 74,5 K (espectro 1), e nas temperaturas entre 82,5 e 104,5 K (espectro 2).

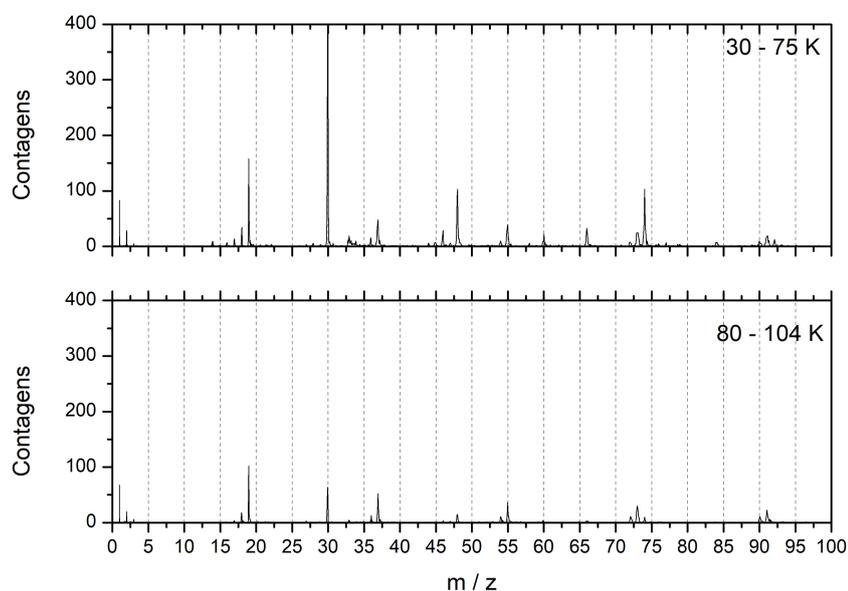


Figura 3.41: Espectro de massa para os íons secundários positivos no intervalo de temperatura de 30 K a 75 K (Superior), e 80 K a 104 K (Inferior).

Esses espectros foram subtraídos entre si, de forma a diminuir a contribuição de outros gases no espectro de “água pura”, e diminuir a contribuição da água nos espectros a baixa temperatura. As temperaturas dos espectros somados para formar o espectro 2 estão acima da temperatura de sublimação do N_2 , O_2 e N_2O .

A Figura 3.42 mostra: (a) a subtração do espectro 2 pelo 1, e (b) vice-versa. No primeiro caso, encontramos um resultado análogo ao encontrado para a mistura de $C_2H_6:H_2O$, ou seja, um espectro de “água pura” porém com uma nova série $(H_2O)_nH_2O^+$. A diferença principal sendo que os rendimentos

de dessorção dos agregados da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ ocorrem maiores que suas contrapartes na outra série.

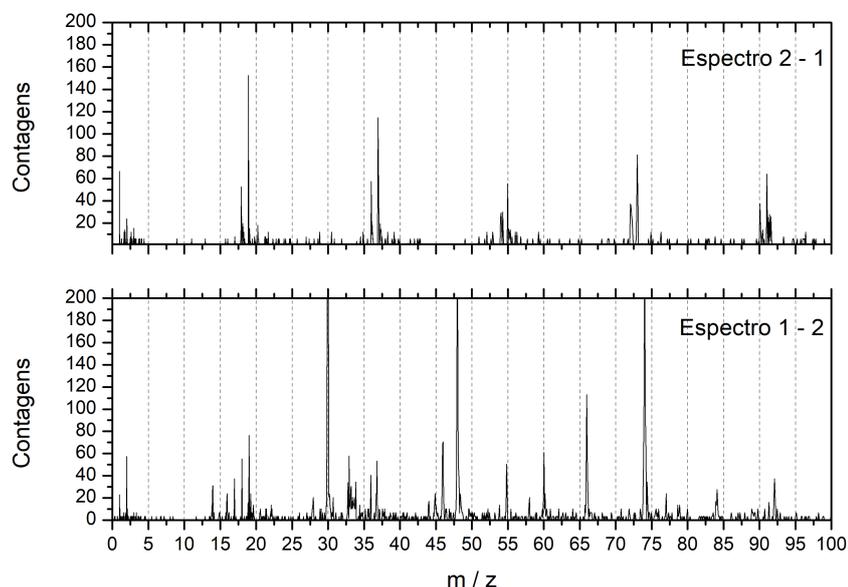


Figura 3.42: Diferenças entre as distribuições de rendimentos de dessorção, abaixo e acima de 80 K. a) espectro 2 - espectro 1 (Superior) e b) espectro 1 - espectro 2 (Abaixo), omitindo-se os valores negativos.

No caso da subtração do espectro 1 pelo 2, fica evidente a contribuição dos gases atmosféricos, além da água, algo já observado para o experimento com somente deposição de água atmosférica. A principal diferença observada é o grande rendimento de dessorção do NO^+ devido ao enriquecimento de nitrogênio na superfície da amostra por deposição constante de N_2O . Outras diferenças menores advêm de reações químicas entre N_2 e O_2 induzidas pelo impacto do FF.

Com base nos resultados de (a), foram identificados e analisados os agregados pertencentes as séries $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, gerando-se os gráficos da figura 3.43. Como no experimento de $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$, as duas séries possuem rendimentos de dessorção com comportamento similares, mas com um rendimento absoluto dez vezes menor do que o encontrado para esse último experimento. Também para o sistema $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais é uma única exponencial, indicando um único processo de formação.

Se compararmos as distribuições de rendimentos de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ obtidas com o gelo $\text{N}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ com as obtidas para o experimento com água pura, podemos notar que os rendimentos para a série de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ são similares entre si, mostrando que a principal diferença é a diminuição da

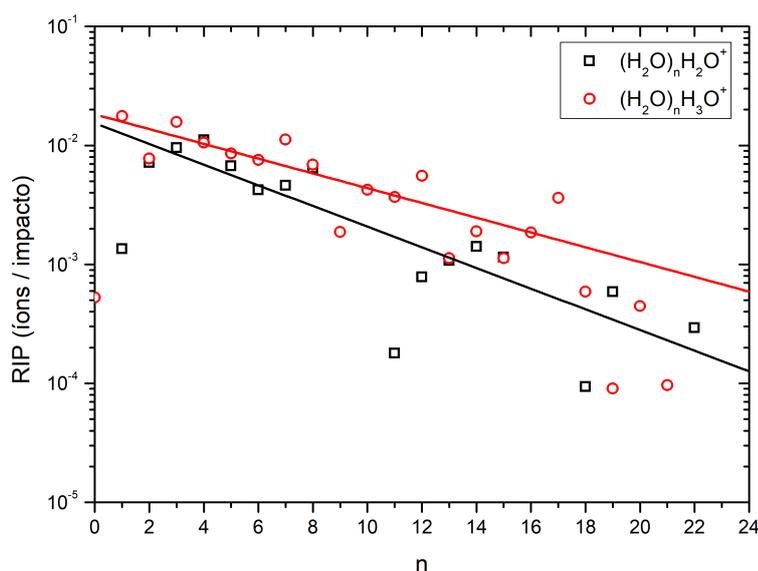


Figura 3.43: Distribuição de rendimentos de dessorção para $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. A distribuição é ajustada por uma única exponencial.

contribuição dos membros da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$. Isso pode ser explicado pelo fato de haver uma competição maior por átomos de oxigênio, na formação de moléculas com átomos de nitrogênio, o que acabaria por diminuir a quantidade global de oxigênio disponível para interações.

4

Modelagem por mecânica quântica

4.1

Análise da Estabilidade Molecular por Mecânica Quântica

Métodos computacionais que modelam problemas de mecânica quântica são frequentemente utilizados para entender diferentes processos em Física, Química e Ciência dos Materiais, principalmente com o objetivo de estudar a estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas, como por exemplo átomos e moléculas. Isso ocorre quando esses sistemas possuem um número muito grande de interações, dificultam ou tornam impossível uma solução analítica.

Um método frequentemente empregado é o da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que, como o nome indica, utiliza funcionais para estudar as propriedades de sistemas de muitos elétrons (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). De forma mais específica, são utilizados funcionais da densidade eletrônica dependente espacialmente. Comparado com outros métodos computacionais de mecânica quântica, o DFT possui um custo computacional relativamente baixo, já que através de algumas aproximações razoáveis, diminui bastante o número de interações a serem calculadas.

Como método computacional, o DFT trabalha através de primeiros princípios (*ab initio*), permitindo a suposição e cálculo do comportamento de sistemas de muitas partículas tendo como base a mecânica quântica, sem a necessidade de parâmetros mais elevados, como algumas propriedades fundamentais do material.

Mais especificamente, o DFT simula a estrutura eletrônica do material, avaliando o potencial que está atuando no sistema de elétrons. Esse potencial é construído como a soma de potenciais externos V_{ext} , que são determinados apenas pela estrutura e composição elementar do sistema, e por um potencial efetivo V_{ef} , representando as interações entre elétrons. Portanto, para representar uma determinada molécula com n elétrons pode-se calcular um conjunto de n equações de Schrödinger para um elétron (SHOLL; STECKEL, 2009).

Nesta Tese, a teoria do funcional da densidade será utilizada para realizar aproximações numéricas de algumas propriedades físicas de sistemas quânticos de muitos corpos, com foco na energia molecular. A estabilidade molecular de diferentes íons secundários produzidos nos experimentos de PDMS é estudada para os gelos de $C_2H_2:H_2O$ e $C_2H_6:H_2O$, principalmente para a família de

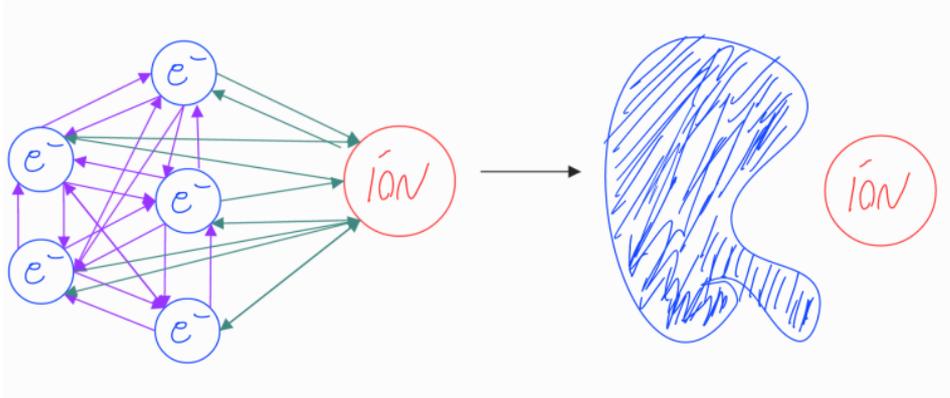


Figura 4.1: Teoria do funcional da densidade (DFT), parte de um sistema de muitos elétrons (esquerda) para um sistema com densidade eletrônica (direita). Assim, a complexidade do sistema é reduzida, provocando aumento na velocidade computacional.

hidrocarbonetos $C_2H_m^+$. Esses íons foram escolhidos pois já existem algumas análises similares na literatura, e com isso pode-se comparar os dados dessa tese com esses.

Neste capítulo, os princípios de cálculo molecular quântico e algumas aproximações, como Born-Oppenheimer, Hartree-Fock e o DFT, serão introduzidos para facilitar o entendimento das ferramentas utilizadas.

4.2 Método

Uma forma de apresentar a teoria do funcional de densidade é a partir de primeiros princípios utilizando mecânica quântica (KOHN; SHAM, 1965; HAYNES, 1998; CAPELLE, 2006). Toda informação que podemos ter sobre um sistema de partículas é dada pela função de onda desse sistema Ψ . Para o caso particular da estrutura eletrônica dos átomos e moléculas, os graus de liberdade do núcleo são dados pelo potencial $V(\mathbf{r})$ atuando sobre os elétrons, assim a função de onda do sistema depende apenas das suas coordenadas eletrônicas. Para um único elétron, a função de onda é dada pela equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (4-1)$$

Para o caso de um sistema de muitos corpos, com mais de um elétron, temos,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i>j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4-2)$$

onde N é o número de elétrons e $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ são os potenciais das interações entre elétrons. Para um sistema Coulombiano, tem-se o potencial

$$\hat{U} = \sum_{i>j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i>j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4-3)$$

Este operador é o mesmo para qualquer sistema de partículas interagindo através de uma interação Coulombiana, assim como temos o operador energia cinética

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (4-4)$$

Se o sistema é um átomo, molécula ou sólido, essa escolha irá variar somente o potencial $V(\mathbf{r}_i)$. Para um átomo, tem-se

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{qQ}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4-5)$$

onde Q é carga nuclear e \mathbf{R} a posição do núcleo. Para uma molécula ou sólido, a equação 4-5 pode ser expandida para

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{ik} \frac{qQ_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (4-6)$$

onde a soma em k se estende para todos os núcleos do sistema, cada um com uma carga $Q_k = Z_k$ e na posição \mathbf{R}_k . Somente a disposição espacial de \mathbf{R}_k , junto com as condições de contorno, que distinguem as diferentes moléculas e sólidos. De forma similar, é somente através do termo \hat{U} que um sistema simples se diferencia de um sistema de muitos corpos mais complexo. Essas diferentes propriedades constituem a base da teoria do funcional de densidade.

O potencial $v(\mathbf{r})$ define o tipo de sistema em interação. Aplica-se a equação de Schrödinger (ES) para resolver a função Ψ e se calcula os observáveis através dos valores esperados do operador com essa função de onda.

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow^{ES} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow \langle \Psi | \dots | \Psi \rangle \text{ Observáveis} \quad (4-7)$$

Um desses observáveis é a densidade de partículas

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4-8)$$

A teoria do funcional da densidade pode ser descrita pela sequência,

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow v(\mathbf{r}) \quad (4-9)$$

onde o conhecimento da densidade $n(\mathbf{r})$ fornece o comportamento da função de onda e de seu potencial, e por consequência, informa sobre os outros observáveis. A equação 4-9, apesar de descrever a estrutura conceitual para o DFT, ainda não representa bem o que está sendo aplicado, já que o problema típico é geralmente simulado através de linhas diferentes e não necessariamente

faz uso direto da função de onda para um sistema de muitas partículas. Para detalhes, ver as diferentes referências aqui apresentadas.

As integrais utilizadas para calcular os diferentes observáveis requerem uma expressão para o Hamiltoniano, de onde se obtém o valor da energia total do sistema. Ele é determinado somando-se as contribuições da energia cinética e das energias potenciais eletrostáticas elétron-elétron e elétron-núcleo, que por sua vez são obtidas a partir das posições de todos os elétrons e núcleos atômicos. Uma forma de simplificar esse problema é através da utilização de duas aproximações: Born-Oppenheimer e o método Hartree-Fock.

4.2.1

Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer assume que as funções de onda do núcleo atômico e dos elétrons dentro do sistema podem ser tratadas separadamente (SHOLL; STECKEL, 2009). Essa hipótese baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e têm uma dinâmica própria. Dada a conservação do momento, o núcleo se move muito mais devagar que os elétrons do átomo. Pode-se expressar a aproximação como uma expressão da função de onda total Ψ_{tot} da molécula como o produto da função de onda eletrônica com a nuclear (consistindo principalmente da vibração e rotação molecular), assim,

$$\Psi_{tot} = \Psi_{elet} \Psi_{nucl} \quad (4-10)$$

Essa aproximação diminui a complexidade do sistema estudado, pois diminui o número das equações a serem calculadas, e acelera o cálculo das funções de onda moleculares.

Em consequência, o operador Hamiltoniano pode ser separado em um termo eletrônico e outro nuclear, excluindo assim termos que contém contribuição de ambos. Isso acaba por resolver o sistema mais facilmente, já que os dois sistemas são menores e desacoplados.

4.2.2

Aproximação Hartree-Fock

Essa segunda aproximação é um método para a determinação da função de onda e da energia de um sistema quântico de muitas partículas no seu estado estacionário (SHOLL; STECKEL, 2009). No caso de um sistema eletrônico (em que as partículas são férmions), o método assume que a função de onda exata para um sistema de N partículas pode ser aproximada por um único determinante. Através do cálculo variacional, deriva-se um conjunto de N

equações acopladas para os N orbitais de spin. A solução dessas equações determina a função de onda e a energia do sistema.

O método é útil para resolver equações de Schrödinger independentes do tempo pela aproximação de Born-Oppenheimer para um sistema de muitos elétrons. Não havendo soluções analíticas para sistemas de muitos elétrons, elas devem ser encontradas numericamente. O método, por ser uma aproximação não linear, busca soluções para as equações iterativamente, em que o processo é repetido muitas vezes com o objetivo de gerar saídas sucessivas, onde cada saída é o começo da nova iteração.

Algumas aproximações são consideradas para buscar soluções para esses problemas: I) é válida a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita anteriormente, onde a função de onda moléculas é uma função das coordenadas de cada núcleo e elétrons do sistema; II) Não são considerados efeitos relativísticos; III) A solução do cálculo variacional é dada pela combinação linear de um número finito de conjuntos de base; IV) Cada estado estacionário é descrito por um único determinante; V) e a teoria do campo médio é aplicada, onde os efeitos provenientes de diferentes derivações é ignorado.

4.2.3

Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Uma outra forma de se calcular a estrutura eletrônica de moléculas é com base na análise da densidade eletrônica, realizada através da teoria do funcional da densidade (BASEDEN; TYE, 2014). Esse método, de modo análogo a teoria de Hartree-Fock, é um método *ab initio* e requer uma quantidade de recursos computacionais similar ao anterior.

A diferença principal entre os dois é que o DFT inclui efeitos de correlação eletrônica, ou seja, leva em consideração o fenômeno em que os elétrons sofrem influência do movimento de outros elétrons em um sistema molecular. Diferentemente, a teoria do Hartree-Fock considera somente o efeito do valor médio; cada elétron sofre a interação com um campo médio gerado pela densidade eletrônica.

O método DFT é parecido com os métodos *ab initio*, mais demorados e com um custo computacional similar ao método Hartree-Fock. Essa aproximação do DFT baseia-se em funcionais da densidade eletrônica, que modelam a correlação eletrônica do sistema. O método fundamenta-se em dois teoremas provados por Kohn e Hohenberg e na derivação de conjunto de equações por Kohn e Sham. A partir desses teoremas pode-se dizer que o estado fundamental da energia E , pode ser expresso como $E[n(\mathbf{r})]$, onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, dessa afirmação aparece o nome do método.

Uma forma diferente para apresentar o método do DFT é considerar que o estado fundamental é o único conhecimento necessário para se determinar todas as propriedades, incluindo a energia e a função de onda (do estado fundamental). Isso diminui a complexidade do sistema pois troca o cálculo na equação de Schrödinger de funções de $3N$ variáveis, por uma função de 3 variáveis espaciais, a densidade eletrônica.

Apesar de postularmos que os funcionais para uma densidade eletrônica existem, ainda não sabemos - com precisão - qual o real funcional para determinado sistema. Através dos trabalhos de Kohn e Hohenberg, tem-se que, se soubermos a forma do funcional, podemos variar a densidade eletrônica até que a energia do funcional seja minimizada, nos dando um protocolo para achar a densidade eletrônica relevante. Podemos utilizar o cálculo variacional para conseguir uma forma aproximada para esse funcional.

Uma forma de descrever o funcional descrito por Kohn e Hohenberg é através da função de onda para um único elétron, $\Psi_i(\mathbf{r})$. A energia do funcional pode ser escrita como

$$E[\Psi_i] = E_{Conhecido}[\Psi_i] + E_{XC}[\Psi_i] \quad (4-11)$$

onde ocorre a separação da função em um conjunto de termos que podemos escrever de forma analítica, $E_{Conhecido}[\Psi_i]$, e os termos restantes, $E_{XC}[\Psi_i]$. O termo conhecido inclui quatro contribuições, a energia cinética do elétron, a interação Coulombiana entre os elétrons e o núcleo, e a interação Coulombiana entre os pares de núcleo,

$$E_{Conhecido}[\Psi_i] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion}$$

O outro termo, que completa a energia do funcional, $E_{XC}[\psi_i]$, é o funcional de troca e correlação, definido como todos os efeitos quânticos não incluídos nos termos conhecidos. Uma forma de se simplificar o problema, quando não se conhece o funcional de troca e correlação, é através da densidade eletrônica encontrado por um conjunto de equações, onde cada equação envolve somente um elétron, assim,

$$\left[\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4-12)$$

Essa equação é similar a equação (4-2), vista anteriormente, com a diferença principal que na equação (4-12) estão negligenciados os somatórios dentro da equação predecessora. Como exposto anteriormente, a equação (4-

12) leva à solução para a função de onda de um único elétron, que depende de três variáveis espaciais, $\psi_i(\mathbf{r})$. Nessa última, existem três potenciais, $V(\mathbf{r})$, $V_H(\mathbf{r})$ e $V_{XC}(\mathbf{r})$; o primeiro corresponde à parte conhecida para a energia total do funcional, potencial esse que define a interação do elétron com o núcleo atômico. O segundo termo é o potencial de Hartree, que descreve a repulsão Coulombiana entre os elétrons, dada por

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4-13)$$

O terceiro termo possui correlação com vários efeitos, que não são bem descritos, definindo a troca e as contribuições correlacionadas para as equações de um único elétron,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4-14)$$

Para resolver essas equações será preciso definir um potencial Hartree; ou seja, é necessário conhecer a densidade eletrônica. Para encontrar a densidade eletrônica, as funções de onda do sistema de um único elétron tem que ser determinadas através da equação (4-12). Para encerrar esse ciclo o problema tem que ser resolvido de forma Iterativa, como descrito anteriormente. De forma simplificada, os passos realizados são:

- I) Definir uma densidade eletrônica inicial, $n(\mathbf{r})$.
- II) Resolver as equações 4-12 para essa densidade eletrônica e encontrar as funções de onda para um único elétron, $\psi_i(\mathbf{r})$.
- III) Calcular a densidade eletrônica para um único elétron.
- IV) Comparar as densidades eletrônicas. Se as duas são iguais, o estado fundamental fica determinado, o que permite o cálculo da energia total. Se as duas são diferentes, a densidade eletrônica calculada é considerada como inicial e volta-se ao passo (II).

4.3

Resultados

A teoria do funcional da densidade foi usada para simular as interações entre os elétrons e os núcleos atômicos de alguns íons secundários produzidos e dessorvidos durante a irradiação dos gelos $C_2H_2:H_2O$ e $C_2H_6:H_2O$. Uma vez determinadas as estruturas mais estáveis para esses íons secundários, é analisada a relação que pode haver entre sua estabilidade com a abundância relativa para cada espécie molecular, esta última determinada a partir dos espectros de massa obtidos experimentalmente.

Os íons secundários analisados têm a estequiometria $C_2H_m^+$ (com $m = 0 - 6$, isto é, massas de 24 a 30 u). O objetivo é estudar o comportamento do rendimento de dessorção desses íons em função da estequiometria da molécula do alvo e dos fragmentos da estrutura molecular. Foi adotado um protocolo em que: I) verifica-se a abundância dessas espécies no espectro de massa obtida pelo bombardeio dos gelos $C_2H_2:H_2O$, $C_2H_6:H_2O$ e de outros gelos mencionados na literatura; II) É determinada a energia do estado fundamental; III) Calcula-se uma energia que caracterize a estabilidade desses íons secundários gerados; IV) compara-se a estabilidade desses íons com a abundância obtida experimentalmente.

Nesse procedimento, tem-se como objetivo demonstrar que apesar dos cálculos mencionados, ainda existem fatores que fazem com que a abundância das determinadas espécies dependa da estequiometria da molécula original, o que por sua vez, nos indica que, durante o bombardeamento por raios cósmicos, esses gelos produzem íons secundários que em outras condições não seriam estáveis o suficiente para serem encontrados.

As estruturas dos íons secundários foram calculadas usando a teoria do funcional da densidade, com nível B3LYP/6-31G**. O conjunto de bases possui 10 funções gaussianas, que simulam a polarização dos orbitais (**). O programa Gaussian 09 foi utilizado para realizar os cálculos de energia total dos sistemas e determinar a geometria otimizada das moléculas, com suas distâncias e ângulos interatômicos.

4.3.1 Considerações experimentais

A espectrometria de massa por dessorção de plasma (PDMS) foi utilizada por sua característica de produzir e analisar íons secundários positivos e negativos. A fonte de califórnio ^{252}Cf , quando decai, emite partículas alfa e fragmentos de fissão, alguns dos quais colidem com o alvo, produzem uma alta excitação eletrônica e induzem a emissão de átomos, moléculas e microfragmentos do material alvo. Os íons secundários emitidos e que dessorvem são então acelerados por campo elétrico externo se produzidor por fragmentos de fissão, e sua massa é determinada através da técnica de TOF.

Para a formação e ejeção dessas moléculas iônicas, os processos são complexos, dependendo tanto da distância do local de ejeção ao local de impacto, quanto da probabilidade do íon secundário sobreviver. Esta probabilidade depende da velocidade de neutralização do íon e do tempo de emissão. Assim, a abundância dos íons emitidos com certa carga e massa contém informação sobre probabilidade de formação e estabilidade molecular.

A Figura 4.2 apresenta, em função da massa molecular, o rendimento de dessorção dos íons secundários positivos de hidrocarbonetos formados com dois átomos de carbono e emitidos de alvos de: ciclohexano (C_6H_{12}); ciclohexeno (C_6H_{10}); 1,3-ciclohexadieno (C_6H_8); benzeno (C_6H_6); metanol (CH_4); etano (C_2H_6); acetileno (C_2H_2). Os dados de etano e acetileno foram obtidos neste trabalho; os dados de metanol foram obtidos por Andrade et al. (2009) e os das demais moléculas por Betts, da Silveira e Schweikert (1995).

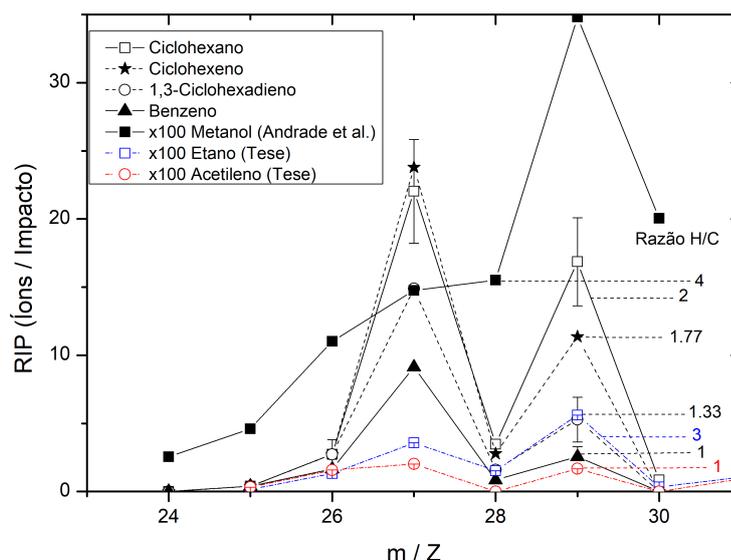


Figura 4.2: Rendimentos de dessorção dos íons secundários positivos emitidos pelo ciclohexano (C_6H_{12}), ciclohexeno (C_6H_{10}), 1,3-ciclohexadieno (C_6H_8), benzeno (C_6H_6) (Betts et al.), metanol (CH_4) (Andrade et al.), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2).

Nota-se que a abundância relativa dos íons secundários varia com massa do íon, o que indica que ela depende da estrutura molecular desses íons. Entretanto, a abundância relativa também contém informações sobre a estequiometria da molécula original. Os espectros de massa dos hidrocarbonetos na região de massa baixa, sejam aqueles das referências, sejam os apresentados nessa tese, possuem um comportamento similar apesar da diferença estrutural da molécula original.

É razoável supor que: i) os fragmentos de fissão atomizem o material alvo próximo ao local de impacto, gerando as espécies dessorvidas com menor massa (< 100 u), e ii) que os átomos neutros e/ou ionizados se recombinem durante o processo de emissão. Este processo deve ser independente da estrutura original da amostra, embora apresente uma dependência com sua estequiometria, ou seja, com a razão das abundâncias de átomos de carbono e hidrogênio.

Essa hipótese pressupõe que as abundâncias dos íons secundários detectados sejam correlacionadas com suas energias de ligação (ou seja, com suas estabilidades moleculares), mesmo que não seja um processo em equilíbrio termodinâmico. Nesta concepção, busca-se conectar o rendimento de dessorção com a estabilidade dos íons secundários.

4.3.2

Detalhes computacionais

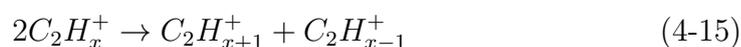
Para as simulações utilizadas nessa tese com DFT, a geometria das espécies foi otimizada sem nenhuma restrição inicial e tipo de ligações entre átomos. Considerou-se que essas moléculas foram formadas, e por consequência, estabilizadas depois da atomização da molécula alvo.

Para isso, foram testadas diferentes geometrias iniciais, com o objetivo de se chegar a um mínimo global da energia total. Através do DFT, as estruturas foram qualificadas como mínimos na superfície de energia potencial através da frequência vibracional; após, foram consideradas somente geometrias que apresentam frequências vibracionais positivas (reais).

As estruturas mais estáveis das moléculas de $C_2H_m^+$ (com m variando de 0 até 6), foram encontradas. Os cálculos com os íons secundários positivos visam determinar a influência da estequiometria na estabilidade molecular. Esta influência já havia sido estudada por Betts, da Silveira e Schweikert (1995) e Andrade et al. (2009), com resultados experimentais obtidos através de PDMS, para a dessorção iônica de moléculas de hidrocarbonetos em função do seu número de átomos de hidrogênio.

As diferentes geometrias iniciais foram utilizadas como entrada no programa Gaussian 09, com o objetivo de encontrar a geometria otimizada das moléculas, e em seguida calcular a energia total do sistema. Essas geometrias foram otimizadas com o nível B3LYP/6-31G**. O B3LYP foi utilizado pois demonstrou, através de estudos prévios, ser um funcional adequado para descrever estruturas e encontrar a função de estabilidade correta para aglomerados de carbono e moléculas iônicas na fase gasosa.

Para cada otimização foram utilizadas diferentes multiplicidades de spin. Singleto e tripleto para as moléculas com número par de elétrons, e duplete e quarteto para moléculas com número ímpar de elétrons. Em seguida, as moléculas foram caracterizadas por sua geometria e energias de ligação. A função de estabilidade foi avaliada considerando o número de átomos de hidrogênio presentes na molécula. Para uma molécula que se divide em duas:



portanto,

$$S = E(C_2H_{x+1}^+) + E(C_2H_{x-1}^+) - 2E(C_2H_x^+) \quad (4-16)$$

onde (S) é a estabilidade dessa molécula, essa é portanto a energia eletrônica corrigida pela energia vibracional de ponto zero.

4.3.3

Geometrias otimizadas

A figura 4.3 apresenta as estruturas estáveis otimizadas para as moléculas $C_2H_m^+$ (com m de 0 até 6). Foram encontradas 26 estruturas estáveis, incluindo estruturas com estados de spin tripleto e quarteto; as energias são apresentadas na tabela 4.1. Os estados fundamentais dos íons C_2^+ e C_2H^+ possuem, respectivamente, multiplicidades quarteto e tripleto. A geometria mais estável de C_2H^+ é linear, enquanto a estrutura de spin duplo apresenta uma ligação CCH com ângulo de $130,2^\circ$. O íon $C_2H_2^+$ apresenta três estruturas diferentes, a estrutura linear, mais estável, é similar à encontrada para o acetileno neutro; foram encontradas estruturas em formato de bumerangue, com ângulos de $129,5^\circ$ à $130,6^\circ$ para a ligação CCH. O $C_2H_2^+$ apresenta também estruturas em forma de Y, onde os dois átomos de hidrogênio estão ligados a somente um dos átomos de carbono, com ângulos entre $119,9^\circ$ e $126,7^\circ$ para a ligação CCH.

O íon $C_2H_3^+$ apresenta duas estruturas: a primeira é uma estrutura planar com uma ligação CCH entre $121,8^\circ$ e $122,7^\circ$; a segunda é uma estrutura não planar, em que os três átomos de hidrogênio estão ligados a um dos átomos de carbono. O íon $C_2H_4^+$ também apresenta duas estruturas: a primeira e mais estável possui a mesma geometria para a molécula neutra de etileno, com uma estrutura planar; a segunda é uma estrutura não planar apresentando um ângulo de torção entre os dois grupos CH_2 de aproximadamente 90° .

A estrutura do íon de $C_2H_5^+$ nos indica que sua formação é devida à interação entre a molécula de C_2H_4 e o átomo de hidrogênio, (diferentes estruturas otimizadas em que o átomo de hidrogênio forma somente uma ligação tipo Van der Waals com a molécula). E por último, a estrutura encontrada para o $C_2H_6^+$, é um análogo ao encontrado para a molécula neutra de etano. Algumas dessas estruturas foram encontradas por Fantuzzi et al. (2013), com parâmetros computacionais análogos aos utilizados nessa tese. Porém, nessa investigação, foram encontradas algumas geometrias a mais, principalmente para o $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$, com estruturas que podem não ser formadas em condições usuais, mas sim pela recombinação de átomos dessorvidos devido à grande densidade de energia depositada no alvo pelo impacto do fragmento de fissão.

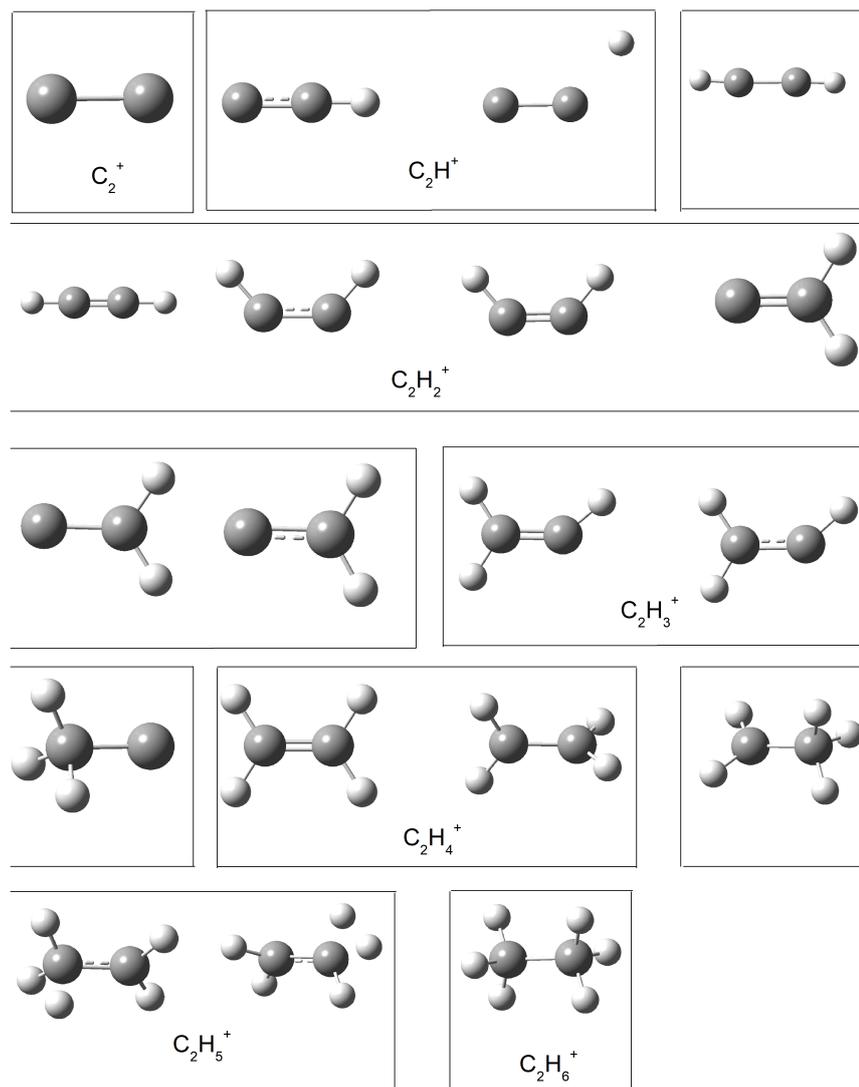


Figura 4.3: Estruturas otimizadas para as moléculas iônicas mais estáveis de $C_2H_m^+$ com nível B3LYP/6-31G**.

4.3.4

Estabilidade molecular

A figura 4.4 apresenta as energias de ligação obtidas para os íons secundários com suas estruturas mais estáveis e suas multiplicidades. A estabilidade para os íons de $C_2H_m^+$ são comparáveis com os rendimentos de dessorção para esses mesmos íons obtidos experimentalmente, e apresentados na figura 3.17. Para essa família de íons secundários, os íons $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$ possuem valores positivos de estabilidade, além de altos rendimentos de dessorção, enquanto C_2H^+ e $C_2H_4^+$ apresentam baixos rendimentos de dessorção, e energias de ligação negativas.

A figura 4.4 apresenta as energias de ligação obtidas neste trabalho para

Tabela 4.1: Energia eletrônica corrigida pela energia vibracional de ponto zero, e para o estado de spin das estruturas mais estáveis das moléculas $C_2H_m^+$.

Estrutura	ENERGIA ELETRÔNICA (eV)
C2	-2052,0153
C ₂ H (I)	-2071,4472
C ₂ H (II)	-2068,0480
C ₂ H ₂ (I)	-2100,2494
C ₂ H ₂ (II)	-2102,4699
C ₂ H ₂ (III)	-2099,9971
C ₂ H ₂ (IV)	-2091,1116
C ₂ H ₂ (V)	-2089,7505
C ₂ H ₂ (VI)	-2093,0603
C ₂ H ₂ (VII)	-2089,9359
C ₂ H ₂ (VIII)	-2100,5679
C ₂ H ₃ (I)	-2119,9249
C ₂ H ₃ (II)	-2109,3388
C ₂ H ₃ (III)	-2117,7801
C ₂ H ₃ (IV)	-2116,2594
C ₂ H ₃ (V)	-2108,8466
C ₂ H ₃ (VI)	-2107,2035
C ₂ H ₄ (I)	-2138,5920
C ₂ H ₄ (II)	-2134,0460
C ₂ H ₄ (III)	-2127,9816
C ₂ H ₄ (IV)	-2121,3208
C ₂ H ₄ (V)	-2135,7894
C ₂ H ₅ (I)	-2154,0500
C ₂ H ₅ (II)	-2145,6864
C ₂ H ₅ (III)	-2142,0376
C ₂ H ₆	-2172,3079

os íons secundários com suas estruturas mais estáveis e suas multiplicidades. A estabilidade para os íons de $C_2H_m^+$ tem comportamento comparável com os rendimentos de dessorção para esses mesmos íons obtidos experimentalmente, e apresentados na figura 3.17. Para essa família de íons secundários, os íons $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$ possuem valores positivos de estabilidade, além de altos rendimentos de dessorção, enquanto C_2H^+ e $C_2H_4^+$ apresentam baixos rendimentos de dessorção e energias de ligação negativas.

Comparando os resultados teóricos e experimentais para esses íons secundários, observa-se que apesar da razão hidrogênio-carbono (H/C) ter um efeito sistemático no rendimento de dessorção, existe uma correlação entre a estabilidade do sistema e esse rendimento de dessorção obtido através da atomização da amostra alvo, pela colisão dela com íons energéticos.

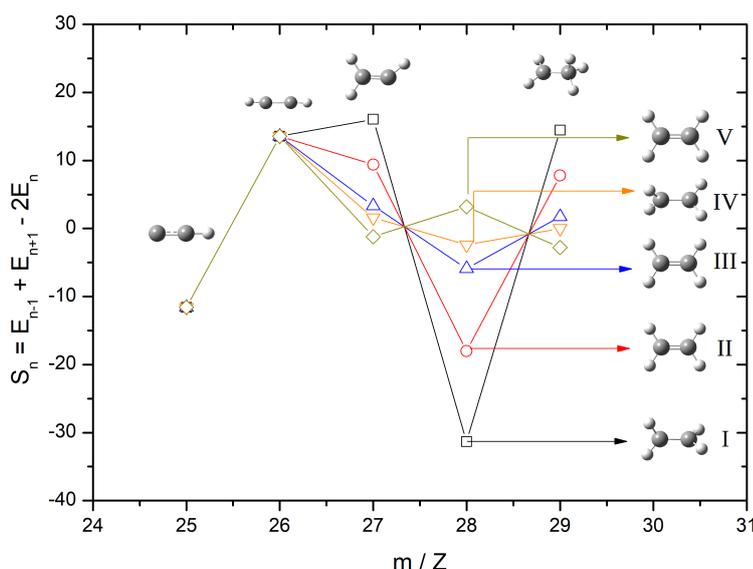


Figura 4.4: Função de estabilidade, em função da razão carga/massa e calculada no nível B3LYP/6-31G**, para os íons secundários positivos $C_2H_m^+$. Os números romanos indicam diferentes geometrias estáveis encontradas para o íon $C_2H_4^+$, sua influência na estabilidade dos seus íons vizinhos e na distribuição de estabilidade como um todo.

Ao se alterar a estabilidade para o íon secundário $C_2H_4^+$ e utilizando-se as diferentes geometrias encontradas, um padrão similar ao aumento da razão H/C para a molécula alvo é obtido. Com isso, aparece uma nova correlação entre a razão H/C presente no sistema e um novo tipo de geometria correspondente a esse íon secundário. Ou seja, quanto maior a razão H/C, uma maior diferença entre as energias de ligação desse íon secundário com seus vizinhos é observada, sugerindo que, para razões H/C muito grandes, como no caso do ciclohexano, ciclohexeno e etano, surge um rendimento de dessorção maior para as massas 27 e 29 devido à abundância de hidrogênio. No caso das razões H/C mais próximas de 1, energias de ligação maiores são envolvidas, gerando a produção de íons secundários com massa 28 mais estáveis.

Outro resultado mostrado pelos cálculos é a estabilidade positiva para o íon $C_2H_2^+$, indicando uma grande estabilidade, fato não condizente com os resultados experimentais. Uma explicação plausível é que, para o cálculo de estabilidade desse íon, utiliza-se a energia eletrônica da espécie C_2H^+ ; o estado singlete desse íon sofre entretanto o efeito Renner-Teller (PERIĆ; PEYERIMHOFF, 1995), que gera uma torção e obriga a estrutura deixar de ser linear. A consequência é que essa estrutura torna-se instável, situação confirmada por cálculos realizados por outros métodos computacionais. O valor

da energia total do íon $C_2H_2^+$ aumenta quando comparado a outros íons, impedindo a comparação deste resultado teórico com os experimentais.

Concluimos que os íons secundários $C_2H_m^+$ com m ímpar possuem uma maior probabilidade de produção quando comparada aos de um par. Como este é um cálculo de estrutura molecular, ele pode ser aplicado a um processo de sinterização que se segue a uma atomização severa. Esta predição teórica é confirmada através de dados experimentais, que mostram uma maior produção dos íons de hidrocarbonetos positivos com número ímpar de átomos de hidrogênio na sua composição.

A análise estrutural dos íons secundários positivos singletos, dubletos, tripletos e quartetos permite encontrar, através de uma busca detalhada, o mínimo global da energia total desses hidrocarbonetos, lembrando que a maioria das geometrias mais estáveis pode ser bem diferente da molécula em sua fase neutra. O resultado do cálculo da estabilidade referente às estruturas mais estáveis está em bom acordo com os dados obtidos a partir dos espectros de massa PDMS, evidenciando em particular que os íons secundários com um número ímpar de átomos de hidrogênio, (especialmente $C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$) são as estruturas mais abundantes por serem mais estáveis.

Esta análise indica que a maioria dos íons secundários positivos detectados é formada na fase gasosa que ocorre durante ou após a dessorção induzida pelo impacto do projétil. Tal conclusão decorre do fato de haver uma correlação entre as estruturas moleculares o valor da estabilidade delas.

5 Discussão

5.1 Agregados

Agregados (*clusters*) são conjuntos de moléculas (ou átomos) que possuem propriedades diferentes das suas moléculas discretas em virtude de efeitos coletivos de estrutura *bulk*. Existem diferentes definições para agregados, como por exemplo, Johnston (2002) que considera agregados estruturas com um número de constituintes entre 2 à 10^n , onde n pode ir até 7. Esta será a definição utilizada no presente trabalho.

Quanto ao tipo de constituintes, o agregado pode ser: i) homo-molecular, quando todos os constituintes forem da mesma espécie, com o agregado exibindo uma estrutura do tipo A_n , ou ii) hetero-molecular, se existirem duas ou mais espécies, estruturas A_nB_m . Além disso, os agregados podem estar em meios diferentes: na fase gasosa, adsorvidos em alguma superfície, ordenados como um feixe de agregados moleculares, etc. Para o presente trabalho, todos os agregados moleculares possuem uma estrutura do tipo homo-molecular e foram formados através de *sputtering* iônico da superfície do material de interesse.

A maioria dos elementos químicos é capaz de formar agregados ou nanopartículas, como por exemplo: i) gases nobres, como o hélio e o radônio; ii) diferentes metais, como cobre, prata e ouro, tendo sido utilizados desde a idade média na construção de vitrais, e, em séculos recentes, nos primórdios da fotografia; iii) outros, como a água presente como micro gotas ou grãos de gelo na atmosfera, e nano e microagregados de carbono que são encontrados no espaço, formando a família do fulereno e de nanotubos. Esses agregados podem ser definidos de acordo com as espécies atômicas da sua estrutura, e com o tipo de ligação entre esses átomos.

5.1.1 Variação das propriedades dos agregados com seu tamanho

Uma das características observadas em agregados é a variação das suas propriedades com o seu tamanho, ou seja, em função do seu número de constituintes (nuclearidade). Para isso, os fragmentos que formam os agregados são classificados de acordo com o seu tamanho.

As micropartículas são fragmentos da ordem de 100 Å; no caso dos metais, as suas propriedades são diferentes a baixas temperaturas em comparação

com o mesmo sistema antes da fragmentação. Além disso, algumas propriedades óticas são observadas nesse regime de tamanho como, por exemplo, a teoria de Mie que explica a dispersão da radiação eletromagnética por pequenas partículas esféricas. A maioria das características encontradas para esse tipo de sistema é explicável através do tratamento estatístico da distribuição dos níveis eletrônicos de energia, já que nesse sistema ocorrem irregularidades na superfície que nem sempre são controláveis.

Já os nanoagregados são fragmentos com raios da ordem de 10 Å; nesse regime, o sistema já apresenta propriedades físicas diferentes das micropartículas. A principal diferença, tanto nas propriedades como na teoria que tenta explicar esses sistemas, está no fato que os agregados possuem tamanhos e formatos mais estáveis, o que permite o melhor isolamento do sistema. Uma das evidências que demonstra essa diferença é o surgimento dos chamados números mágicos, que é uma determinada nuclearidade n em que maiores abundâncias ocorrem no espectro de massa. Esses números são explicados a partir da maior estabilidade relativa em comparação com os demais tamanhos de agregados vizinhos.

Agregados de poucos átomos são também chamados de moléculas. A principal diferença entre estes e os microagregados é o surgimento de algum limite que diferencia as propriedades um do outro; se esse limite não é visível, os microagregados acabam sendo chamados de moléculas grandes ou macromoléculas.

Johnston (2002) faz referência a três regimes de agregados: i) agregados pequenos (menores que 100 átomos); ii) agregados de tamanho médios (entre 100 e 10000 átomos); iii) agregados grandes (maiores que 10000 átomos). Utilizando a aproximação esférica para os agregados, em que um agregado com um número N de átomos é modelado como uma esfera, o diâmetro (D) de um agregado com N átomos é dado por:

$$D = 2R_A = 2R_{WS}N^{(1/3)} \quad (5-1)$$

onde R_{WS} é o raio de Wigner-Seitz do elemento em consideração, o raio da esfera em que o volume é igual ao volume por átomo do sólido; no caso do carbono tem-se $R_{WS}=1,6 \text{ nm}$ à 10^{-2} mbar (YANG et al., 2021). Grande parte dos fragmentos dos agregados está na superfície do mesmo, inclusive para grandes agregados, com mais de 10000 átomos, caso em que mais de 20 % deles são encontrados na superfície.

5.1.2

Formação de agregados

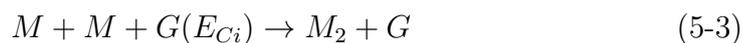
As propriedades dos agregados, como por exemplo sua massa e tamanho, além de dependerem da sua composição, também dependem dos fatores de formação deles, em particular de fatores ambientais como temperatura e pressão, além do método empregado para fazê-los, como o impacto por feixes pesados que resulta em agregados neutros e iônicos (DRESSELHAUS; MULLER; KAMIMURA, 1995; JOHNSTON, 2002).

O dímero atua como um núcleo para o crescimento do agregado devido à condensação de material no mesmo (JOHNSTON, 2002); isto é, o par formado age como se fosse uma semente inicial para o crescimento posterior do agregado.

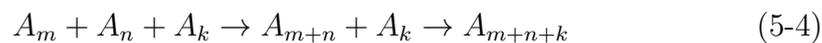
Para o caso da nuclearização de agregados por partículas carregadas, estes transferem, no local de colisão e no volume de dois monômeros, uma energia térmica menor que a energia de ligação entre eles. Assim, a colisão conduz à estruturação de uma nova partícula conectando os dois monômeros (um dímero) com a emissão de uma terceira partícula com energia cinética (E_{Cf}) necessária para a conservação da massa:



onde M é a massa do monômero, A_i do projétil incidente, A_e a massa do átomo emitido, E_{Ci} e E_{Ce} as energias cinéticas incidente e emitidas respectivamente, com $E_{Ce} > E_{Ci}$. Em um ambiente com temperaturas baixas, a nuclearização acaba sendo mais eficiente devido à presença de um gás inerte (massa G), assim,



No começo do processo, ocorre a condensação de átomos e moléculas individuais sobre o núcleo. Em seguida, ocorrem colisões entre agregados pequenos o que propicia a coalescência e, portanto, a formação de grandes agregados:



O local de crescimento dos agregados possui uma temperatura elevada onde existe uma concorrência entre os processos de crescimento e decaimento do agregado, já que, devido à temperatura mais elevada, a energia utilizada para a formação de maiores agregados é proporcional às energias de ligação entre eles (JOHNSTON, 2002). No caso fragmentação do agregado, o processo pode ser dado tanto pela perda de átomos individuais, como pela quebra do agregado em dois menores.

O processo de crescimento do agregado é o que define a estrutura e o formato para ele. O crescimento ocorre linearmente ou em camadas, onde novos átomos e agregados se ligam ao redor do núcleo. O núcleo pode ser um átomo ou uma molécula, neutro ou ionizado; portanto, os agregados formados podem ser tanto neutros como íons. Essa ionização dos agregados também pode ser causada por reação química com outra espécie carregada.

5.1.3

Agregados Moleculares

Agregados moleculares são aqueles em que o agregado possui um número inteiro de moléculas, podendo ser: homo-moleculares, como $(\text{H}_2\text{O})_n$; ou hetero-moleculares, como $(\text{CH}_3\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Neste trabalho foram observados apenas agregados homo-moleculares.

Modelos de agregados são usados para entender fenômenos, como a destruição da camada de ozônio, a formação de chuvas ácidas, geração de novas moléculas, onde são relevantes os processos que ocorrem na superfície de agregados de água. Tais modelos são também utilizados para efeitos dos solventes nos estados eletrônico e vibracional excitados de outras moléculas soluto, onde o modelo descreve essas propriedades em função do número de constituintes do agregado. Para esse trabalho, modelos de agregados contribuem no estudo das geometrias e estabilidades dos agregados moleculares em função do seu tamanho, fornecendo informações sobre a nucleação e o fenômeno de crescimento discutidos anteriormente (DRESSELHAUS; MULLER; KAMIMURA, 1995; PIECUCH et al., 2009).

Os agregados moleculares possuem dois tipos de ligação: i) ligação covalentes fortes, entre cada constituinte da molécula; ii) ligação fraca, por exemplo, ligação de hidrogênio ou ligação van der Waals. Em particular, moléculas de água podem ser ionizadas por fotoionização ou, no caso desse trabalho, por elétrons lentos ou por polarização elétrica, onde outras cargas elétricas atuam na ligação. Esse último modelo de ligação explica a estabilidade do agregado.

Grande parte desses agregados moleculares é formada por moléculas estáveis, com camadas eletrônicas fechadas (a molécula de O_2 é exceção). Eles estão conectados por diferentes tipos de forças intermoleculares, como por exemplo: i) forças geradas por interações de dispersão, que surgem devido à interação entre momentos de dipolos atômicos; ii) forças geradas por interações do tipo dipolo-dipolo, em que os momentos de dipolos de duas moléculas interagem entre si; iii) forças de indução, geradas por polarização devida ao momento de dipolo de uma molécula vizinha; iv) ligação de hidrogênio, em

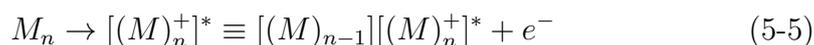
que o átomo de hidrogênio faz uma ligação com um átomo eletronegativo X (X = N, O) e interage com um segundo átomo eletronegativo Y.

Para a maioria dos agregados moleculares, forças intermoleculares atuam simultaneamente, dependendo principalmente se as moléculas possuem carga, ou algum momento de multipolo. Novamente, a molécula de água é exceção, pois ela é pequena e polar; nela, a interação de dispersão é o maior contribuinte para as ligações no agregado. Já as forças de indução são geralmente fracas, a menos que uma (ou mais) espécie molecular no agregado seja(m) ionizada (JOHNSTON, 2002).

5.1.4

Ionização de agregados moleculares

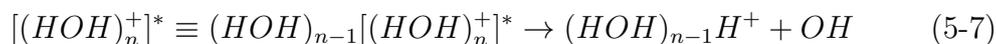
A ionização do agregado molecular ocorre através da ionização de uma única molécula do agregado, processo acompanhado pela excitação eletrônica e/ou vibracional da molécula (M), podendo ser expressa como:



Após a relaxação do íon inicial gerado, mudanças ocorrem na configuração intra e intermolecular do agregado. Um dos processos de relaxação é a fragmentação do agregado, em que ele perde sucessivamente moléculas intactas:



Outro processo de relaxação é a dissociação iônica, que é a fragmentação de moléculas dentro do agregado acompanhada pela perda de um ou mais fragmentos dele. Um exemplo é o caso da água, em que a transferência do próton em agregados ligados é feita através de uma ligação de hidrogênio:



5.2

Agregados de água (H₂O)_n

Os estudos sobre os agregados de água iniciaram nos anos 50, quando Bass e Broida (1960), mediram agregados de água por espectroscopia de infravermelho. Já nos anos 70, Dyke e Muentner (1974) mediram o espectro de micro-ondas de agregados de água pequenos gerados por feixes moleculares. A vantagem da utilização da técnica de PDMS para o estudo dos agregados de água está no fato do impacto do FF criar agregados de água pequenos e

grandes, o que favorece o estudo da transição da estrutura e estabilidade dos agregados em função do seu tamanho.

Os agregados de água podem ser gerados por evaporação, condensação e expansão supersônica dentro de feixes moleculares. No caso desse trabalho, esses agregados são criados por processos similares dentro do plasma gerado pela colisão dos FF com a amostra. As medidas de espectrometria de massa podem ser realizadas por diferentes agentes ionizantes, tais como: impacto por elétrons, fotoionização, e no caso dessa tese, pela ionização do agregado molecular e pela ligação com um íon livre.

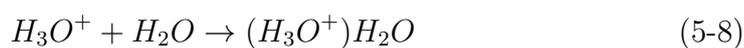
Os resultados apresentados no Capítulo 3 mostram que a principal contribuição para o espectro de massa de agregados de água condensada deve-se à espécie protonada $(H_2O)_nH^+$. Também é possível verificar o surgimento de números mágicos que correspondem à queda no rendimento de dessorção de determinados agregados em relação aos vizinhos. Medidas de espectroscopia de infravermelho indicam que a estrutura desses agregados protonados consiste em um número de moléculas de água que cercam um íon de hidrônio H_3O^+ . Desta forma, a estequiometria destes agregados é melhor descrita por $(H_2O)_nH_3O^+$. O agregado $(H_2O)_3H_3O^+$ é a menor unidade em que o íon de hidrônio está ligado completamente por pontes de hidrogênio, ou seja, totalmente solvatado.

5.2.1

Agregados de água com carga positiva

A localização da carga positiva e negativa em agregados de água do tipo $(H_2O)_nH_3O^+$ e $(H_2O)_nOH^-$ gera efeitos de íon-dipolo e forças de indução, discutidos anteriormente. Assim as energias de ligação para esses agregados iônicos são mais fortes que nos agregados neutros, sendo comparáveis às ligações covalentes fracas (LANCASTER et al., 1979).

Castleman et al. (JOHNSTON, 2002) calcularam as entalpias de hidratação (i.e. a quantidade de energia liberada durante a diluição de um mol de íons gasosos). Para a hidratação de um íon hidrônio:



o que causa uma variação na entalpia de $\Delta H_1 = -151 \text{ kJ mol}^{-1}$. A entalpia é alterada por sucessivas adições de moléculas de água, porém uma diminuição na energia de ligação média ocorre para a ligação de hidrogênio à medida que o n aumenta devido à mudança de localização da carga positiva. Para a entalpia a cada passo n tem-se: $\Delta H_2 = -93 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_3 = -71 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_4 = -64 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_5 = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_6 = -49 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_7 = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entretanto, isso não revela nenhuma descontinuidade correspondente à

completude da primeira solvatação do núcleo carregado; mesmo as moléculas de água com segunda camada possuem fortes energias de ligação.

Trabalhos que utilizam a espectroscopia do infravermelho mostram que o núcleo carregado do hidrônio pertencente a um agregado de água gera um aumento na absorção, sendo significativamente mais forte que as causadas pelas moléculas de água neutra que circulam esse núcleo. As bandas de alongamento pertencentes a ligação O-H do núcleo carregado de H_3O^+ possuem frequências menores que as encontrados para a água neutra. Após a solvatação, as frequências de algumas das bandas de alongamento do núcleo carregado são desviadas para o vermelho para pequenos agregados, devido por exemplo, à participação da ligação O-H em pontes de hidrogênio, o que leva ao seu enfraquecimento (JOHNSTON, 2002). À medida que o número n de moléculas de água neutra aumenta no agregado, as bandas de alongamento deslocam-se para frequências mais altas, assim, as pontes de hidrogênio se tornam mais fracas quando número dessas é muito grande.

5.2.2

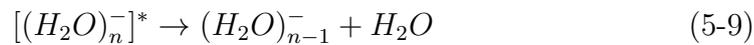
Agregados de água com carga negativa

Os agregados de água carregados negativamente, que são termodinamicamente instáveis devido à sua afinidade eletrônica negativa, podem ter elétrons presos em lugares localizados dentro da água líquida e sólida. Por exemplo, a injeção de elétrons de baixa energia (< 1 eV) em feixes de agregados de água, em gases inertes condensados, resulta no aprisionamento de elétrons e a formação de agregados de água negativos $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Na ausência desses gases inertes, os agregados de água são gerados com uma energia interna maior, o que previne a formação de agregados pequenos carregados negativamente.

Essa afinidade eletrônica dos agregados de água aumenta com o crescimento deles fazendo com que grandes agregados de água solvatados permitam a estabilização de elétrons. Em baixas temperaturas, o tamanho crítico em que os agregados negativos são estabilizados é reduzido. Cálculos teóricos mostraram que agregados com até 32 moléculas de água possuem o elétron excedente localizado na superfície; os agregados estudados nesse trabalho fazem parte desse intervalo (LANCASTER et al., 1979).

Para grandes agregados carregados negativamente, elétrons de baixa energia são ligados a agregados de água pré-formados em gelo. Algumas medidas de espectrometria de massa de agregados $(\text{D}_2\text{O})_n^-$, utilizando feixe de elétrons com aproximadamente energia cinética nula, mostram um aumento na intensidade em $12 \leq n \leq 20$ em relação a agregados menores. Esse tipo de ligação eletrônica é um processo ressonante, com uma largura de ressonância

menor que 0,5 eV; assim, os agregados de água com carga negativa são criados em um estado excitado metaestável. A relaxação até o estado fundamental pode ser feita através da evaporação de moléculas de água:



Aumentando-se o impacto de elétrons com energia até 7 eV, o feixe acaba por fragmentar a molécula parcialmente, formando agregados carregados negativamente $(H_2O)_nOH^-$. Nestes, a carga está localizada em um ânion hidróxido, que é solvatado pelas demais moléculas de água. Para a energia maior do elétron incidente, ocorre a ionização provocada pelo impacto do mesmo com o agregado, além de fragmentação molecular e formação de agregados protonados.

5.3

Agregados de oxigênio O_n

Os resultados experimentais apresentados nessa tese também mostram a formação de agregados de oxigênio, ligados tanto a íons positivos como negativos. Como não foram irradiados gelos puros de oxigênio, esses agregados são provenientes da quebra do gelo original, tanto da molécula de água H_2O , como da molécula de N_2O . A seguir serão discutidos alguns caminhos prováveis para a formação desses agregados.

Magnera e Michl (1993) conseguiram produzir a formação de agregados de oxigênio a partir da irradiação por átomos e íons, com energia de keV, em alvos de oxigênio sólido. Observaram principalmente a formação da série O_{3n+2}^+ . A partir de análise sobre a constituição desses agregados por dissociação induzida por colisões, por foto-dissociação induzida a laser e decaimento metaestável, sugeriram que os agregados mais abundantes são formados por um íon de O_5^+ central, com moléculas de ozônio ao seu redor.

Utilizando um feixe de elétrons para ionizar agregados em um jato em expansão, Illenberger (1992) produziu agregados de oxigênio através da expansão de gás de oxigênio puro por um bocal mantido a $-70^\circ C$. Mostrou que: i) há formação de ânions moleculares em configuração estável; ii) a população de estados eletrônicos que não são acessíveis em moléculas isoladas; iii) ocorrem reações secundárias devido a elétrons dispersos inelasticamente dentro de um agregado. E com isso, concluiu que: a) o espalhamento de elétrons em agregados de oxigênio resulta na formação de ânions moleculares com configurações estáveis; b) o mecanismo de estabilidade “incorporada” em agregados permite a formação de ânions moleculares; c) existe evidência de reações secundárias, devido à captura de elétrons seguida de espalhamento inelástico dentro do

agregado.

Märk et al. (1985) utilizando um experimento similar, produziram duas séries de agregados: $(O_2)_n^-$ e $(O_2)_nO^-$, com $n \leq 15$. Mostraram que a seção transversal de ligação eletrônica para a série $(O_2)_nO^-$ possui uma forma similar do O^- produzido pela dissociação do O_2 . Deduziram que a série $(O_2)_n^-$ é formada por elétrons com energia cinética próxima a zero, provavelmente produzidos por um mecanismo de produção menos dissociativo do que para outros íons. Estudaram também a ionização eletrônica de agregados de O_2 , mostrando através do espectro de massa uma alternância par/ímpar para a série $(O_2)_n^+$, um efeito similar ao observado nos resultados dessa tese.

Matejčík et al. (1996) conseguiram também produzir agregados de oxigênio molecular $(O_2)_n^-$ e ozônio $(O_3)_n^-$, através de ligação covalente, formada também durante a expansão da mistura destes dois gases. Eles mostraram que, apesar da maior abundância de oxigênio molecular (99 %), esses agregados possuem intensidades menores e comparáveis com as do agregado de ozônio. Interpretaram tais resultados com base no espalhamento inelástico do elétron primário, envolvendo estados eletrônicos de baixa energia do ozônio neutro, e a subsequente captura do elétron desacelerado por outra molécula de ozônio no mesmo agregado.

Para a interação dos agregados de oxigênio com outras moléculas, Callahan, McElvany e Ross (1994) mediram, através de espectrometria de massa, os produtos da reação entre o oxigênio e o fulereno (ou o metalofulereno) obtidos por colisões de baixa energia. Com isso, conseguiram produzir agregados de $(O)_nC_{60}^-$ apenas para o fulerenos. Esse resultado indica que o O_2 deve interagir com a espécie diatômica intacta para iniciar a fragmentação do fulereno, fato consistente com outros dados da literatura. A fragmentação induzida por O_3 ocorre de maneira similar, e os resultados podem explicar a maior formação de fulerenos com o número ímpar na ozonólise.

Estudando uma reação similar entre fulereno e oxigênio, Lu, Huang e Yang (1995) produziram agregados de oxigênio, seguindo a série $(O_2)_n^-$, através da ablação a laser do fulereno. Onde a formação desses agregados foi atribuída à transferência eletrônica provenientes de fulereno quente para o agregado de oxigênio.

Para uma aplicação mais astrofísica, Tsegaw et al. (2017) irradiaram uma mistura de amônia (NH_3) com oxigênio (O_2), em baixa temperatura, com elétrons de alta energia, simulando traços causados por raios cósmicos. Eles observaram a síntese de: hidroxilamina (NH_2OH), água, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidreto de nitrosila (HNO) e uma série de outros óxidos nitrosos. Com base nesses dados, conseguiram encontrar caminhos de síntese para novas

moléculas.

Utilizando o mesmo método experimental usado nesta tese, Ponciano et al. (2008) bombardearam com FF um gelo formado por O₂ e N₂ condensados. Mediram o espectro de massa dos íons secundários produzidos. A partir dos resultados referentes ao gelo de O₂ puro, identificaram íons secundários de oxigênio (O)_n tanto positivos como negativos; para a mistura de gelos, além das séries de agregados das moléculas puras, observaram séries híbridas, formadas tanto por átomos de oxigênio como nitrogênio. Esta observação mostra que os resultados obtidos através da irradiação por íons rápidos e pesados são similares aos já encontrados por outros experimentos com projéteis de menor energia ou com outros tipos de projéteis.

5.4

Agregados de nitrogênio N_n

Agregados de nitrogênio positivos foram produzidos e identificados neste trabalho. Novamente, como gelos puros de nitrogênio não foram irradiados, esses agregados são provenientes da quebra do gelo de N₂O. Nesta subseção são discutidos alguns resultados, tanto experimentais como teóricos, obtidos por outros grupos para agregados similares.

Zarvin, Kalyada e Khudozhitkov (2017) mediram a estrutura de agregados de nitrogênio produzidos pela expansão do gás de nitrogênio molecular, através da espectrometria de massa de feixe molecular. Registraram a presença de agregados pequenos e grandes, identificando-os e analisando-os. A principal série de agregados observados foi a de (N₂)_n⁺.

Panyala et al. (2011) estudaram a formação de agregados de nitrogênio por espectrometria de massa por tempo de voo, usando como técnica de produção de íons a dessorção induzida por laser (LDI-*Laser desorption ionisation*), a de ionização e a dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-*Matrix-assisted laser desorption ionisation*). Os agregados de nitrogênio foram obtidos através da dessorção de nano pó de nitreto de alumínio. Foram observadas séries específicas (puras) e híbridas, carregadas tanto positivo como negativamente, para combinações variadas entre de nitrogênio e alumínio. A única série de agregados puros de nitrogênio obtidos foi a N)_n⁺, na qual as principais contribuições são os agregados (N)₄⁺ e (N)₅⁺.

Nesta tese foram encontrados, íons de (N)₄⁺ com uma grande abundância, enquanto (N)₅⁺ possui baixa abundância relativa. Conclui-se que, dependendo da combinação estequiométrica obtida durante a produção, há diferenças nas contribuições de agregados específicos.

Hiraoka et al. (2002) bombardearam gelos de Ar/N₂, entre outros,

com feixe de hélio de 400 eV; os íons secundários foram analisados por espectrometria de massa por tempo de voo. Foram usadas diferentes proporções de Ar e N₂ na mistura, entre as quais o máximo da série de agregados (N)_n⁺ é obtido quando se tem uma proporção de 50 % / 50 %. A partir desses dados, sugeriram que tal fato seria devido aos comprimentos de difusão mais curtos de excitações eletrônicas nesta proporção de mistura, resultando na forte erosão do filme perto da superfície. A mesma consideração seria aplicável aos presentes resultados, já que a proporção de mistura para o nitrogênio é N₂O ~ 2:1. Porém, as condições iniciais não são as mesmas, nem o tipo de ligação que conectam os entes do gelo inicial.

Em um experimento similar, Fernández-Lima et al. (2007) bombardearam gelo puro de nitrogênio (N₂) com fragmentos de fissão e identificaram íons secundários através de espectrometria de massa por tempo de voo; estudando a estabilidade deles usando DFT (a mesma metodologia usada nesta tese). Sugeriram então uma metodologia para classificar as diferentes estruturas de agregados com base na energia de ligação do agregado no lugar da sua estrutura, metodologia essa que foi adotada na presente tese. Observaram também que a distribuição de abundâncias dos agregados grandes ($n > 9$) em função da energia interna do agregado pode ser ajustada por uma exponencial decrescente única. Já para os agregados menores, outro mecanismo de produção parece estar envolvido, pois os potenciais de ionização dos agregados neutros não estão diretamente relacionados a abundância relativa do íon de origem.

5.5

Preferência pela formação de agregados

Os espectros de massa para íons positivos e negativos obtidos experimentalmente para os diferentes gelos estudados mostram que os agregados iônicos podem ser classificados em diferentes séries com a seguinte estrutura: gelo de H₂O: (H₂O)_nH₃O⁺, (H₂O)_nO⁻ e (H₂O)_nOH⁻; ii) gelo de N₂O:H₂O: N_n⁺, O_n⁺, (O)_nN₂⁺, O_n⁻, (O)_nN₂⁻ e (O)_nN₄⁻. Essas séries de agregados podem ser reescritas sob a estrutura de (A)_nR[±]; esta nomenclatura é útil para separar o modelo de emissão secundária em dois processos.

O primeiro processo corresponde a um regime de recombinação de fragmentos de gelos após o impacto de cada projétil. Após a emissão dos fragmentos da zona de impacto, há formação de pequenos agregados por condensação, com preferência a estruturas privilegiadas que dependem das propriedades moleculares desses fragmentos. Como grande parte desses pequenos agregados é emitida neutra, uma parte deles se liga a algum radical iônico R[±]. De acordo com o sentido do campo elétrico acelerador do espectrômetro e com a carga

(positiva ou negativa) do agregado, ânions ou cátions são expelidos das vizinhanças da amostra e detectados. O rendimento de dessorção relativo para cada série de agregados é proporcional ao rendimento de dessorção do seu radical R^\pm , embora o coeficiente de captura varie de espécie a espécie molecular. Esse processo de recombinação é chamado de regime de decaimento rápido (R), já que o decaimento da sua distribuição em função da nuclearidade n é mais abrupto.

Já o regime de emissão, que gera o segundo processo, refere-se à emissão de agregados pré-formados. Esses podem ser emitidos já ionizados da amostra ou ser ionizados durante a emissão. Os agregados podem ser emitidos em estados excitados, devido à perda de elétrons, o que por sua vez acarreta a sua fragmentação, produzindo pelo menos um fragmento ionizado. Outra forma de produção é a captura de elétrons secundários gerados pela passagem do projétil incidente no sólido.

5.5.1

Rendimentos de dessorção para íons positivos e negativos

A partir dos espectros de massa de íons positivos ou negativos na seção de resultados experimentais, uma relação entre esses íons de carga oposta e sua influência na abundância pode ser estabelecida.

Observa-se que os rendimentos dos íons positivos são uma ordem de magnitude maior que os dos negativos, resultado esse confirmado para diferentes gelos e utilizando a mesma técnica. Isso se deve, principalmente, ao processo de *sputtering* eletrônico, que descreve a energia transferida dos íons pesados energéticos para o sólido, a partir da desaceleração por colisões inelásticas entre o íon incidente e os elétrons do material (SCHENKEL et al., 1997; JOHNSON et al., 2004). Como os elétrons secundários que deixam a região de impacto têm carga negativa, aparece um desbalanceamento na produção entre íons secundários positivos e negativos.

Devido à atração entre as cargas opostas, tem-se que uma fração dos íons secundários negativos é retida ou desacelerada pelo traço positivo formado com a emissão dos elétrons secundários. Pela mesma razão, a repulsão entre o traço positivo e os íons secundários positivos gera uma maior emissão deles e com maior energia (IZA et al., 2005).

A taxa dos íons secundários negativos é função da taxa de produção iônica, que por sua vez depende do equilíbrio de cargas da molécula, ou da afinidade eletrônica, ambos decorrentes da estrutura eletrônica da molécula. Por exemplo, a afinidade eletrônica do oxigênio é de 1,4614 eV.

5.5.2

Rendimentos de dessorção para as séries de agregados em função do seu tamanho (Rendimento X_n)

Resultados mostram que a distribuição dos rendimentos de dessorção para as séries de agregados encontrados pode ser ajustada a uma soma de duas exponenciais: $Y = Y_0^R e^{(-k_R n)} + Y_0^L e^{(-k_L n)}$. Existem dois parâmetros de decaimento, k_R e k_L , e dois parâmetros de ajuste de abundância Y_0^R e Y_0^L .

O rendimento de dessorção varia com a temperatura do alvo. Collado et al. (2004) estudaram o bombardeamento de gelo de água pura em função da temperatura do gelo; encontraram que o Y_0^R é constante para temperaturas entre 80 e 150 K, um intervalo de temperatura utilizado nessa tese para bombardear o gelo de água com FF. Rodriguez (2007) apresentaram em sua tese de doutorado, que para gelo de amônia de 50 a 80 K, o rendimento de dessorção dos agregados positivos mais pesados é mais influenciado pela temperatura que os agregados mais leves.

Lancaster et al. (1979) bombardearam gelo de água pura com feixes de 0,5-3 keV de He^+ e encontraram que a distribuição para a série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ pode ser ajustada a uma única exponencial, $I = ae^{(-bn)}$, onde a e b são constantes; encontraram esse bom ajuste para agregados de até $n = 51$. Devido ao aparecimento de duas exponenciais nos resultados dessa tese, os dois fatos sugerem que o rendimento de dessorção dos agregados menores é sensível ao feixe utilizado e que os rendimentos no regime lento, obtidos nessa tese, são devidos à transferência de energias menores em relação àquelas do rendimento rápido.

Em trabalhos anteriores e similares ao desta tese, realizados para diferentes gelos, foi relatado que, à medida que a massa do aglomerado aumenta, os rendimentos de dessorção da série diminuem e podem ser ajustados pela soma de duas exponenciais (MARTINEZ et al., 2006; PONCIANO et al., 2008; MARTINEZ et al., 2015; RIBEIRO et al., 2020).

Porém, deve-se ter em mente que esse ajuste com duas exponenciais não deve ser generalizado para todo tipo de mecanismo de criação de agregados. Isso porque em outros trabalhos, principalmente os realizados com alvos gasosos, onde foram medidos número muito grandes de agregados ($n \sim 50$), notou-se que o melhor ajuste é feito através de uma lei de potência $Y = Y_0 n^{-\delta}$, onde δ diminui com o aumento da massa do projétil. Esses resultados concordam com os antecipados por modelos com ejeções coletivas, como o modelo hidrodinâmico, com transição de fase (BOUDJADAR et al., 2005; URBASSEK, 1988).

5.6

Modelo de emissão de agregados (Regimes Rápido e Lento)

Não confundir abundâncias de regimes de decaimento rápido e lento (em função de n) com regimes de emissão rápida e lenta (em tempo), embora exista uma correlação entre eles. A discussão sobre regimes de emissão rápida e lenta está relacionada a um modelo proposto para emissão de agregados baseado em dois regimes simultâneos e independentes. A energia transferida para a amostra devido à interação íon-alvo produz elétrons secundários ao longo da trajetória do íon cria um campo elétrico típico de $1 \text{ V}/\text{Å}$. Como discutido anteriormente, esse fenômeno permite definir duas regiões: i) o infratraço (região positiva com $r \sim 1,5 \text{ Å}$), onde os elétrons secundários são expelidos radialmente para longe do traço; e ii) o ultratraço (região negativa com $r \sim 15 \text{ Å}$), situada ao seu redor (BENNETT; PIRIM; ORLANDO, 2013).

Para os íons secundários gerados no PDMS e tendo como origem o ultratraço, etapas do mecanismo de dessorção são reveladas através do cálculo computacional: deposição de energia eletrônica; transporte e recombinação da energia mecânica; liberação de energia por ondas de choque mecânico; dessorção de moléculas e sua recombinação; plasma quasi-neutro; entre outros (WAGNER et al., 1993; BETTS; da Silveira; SCHWEIKERT, 1995).

No exemplo da dessorção iônica dos hidrocarbonetos, as distribuições de fragmentos foram estudadas pela quebra do esqueleto de carbono da estrutura de hidrocarbonetos. Duas suposições foram feitas para o modelo, uma quebra térmica conhecida na ionização por elétrons, e uma quebra entrópica, onde cada ligação C-C absorve energia do pulso de elétrons secundários que passa pela molécula.

A distribuição final para esses íons moleculares depende do histórico de temperatura, densidade e composição do material ejetado. Devido a processos anteriores, a primeira parte do histórico é difícil de se lidar a partir dos espectros experimentais finais, como por exemplo uma irradiação prévia da amostra. Modelos diferentes, com caminhos de processos diferentes no início mas um histórico semelhante posterior, podem fornecer resultados semelhantes. Para o caso dessa tese, onde há uma deposição contínua de material na superfície da amostra, o histórico no modelo é menos relevante, já que a irradiação ocorre sempre em material renovado devido à deposição constante da mistura estudada no porta amostras. A temperatura inicial e a densidade são definidas pelo processo de emissão.

5.6.1

Regime rápido

Esse regime se dá preferencialmente por um processo de atomização seguido por outro de recombinação. Ambos ocorrem na superfície e próximos ao local do impacto (infratraço): dezenas de picossegundos após o impacto, a passagem do projétil deixa moléculas ionizadas em um plasma temporário muito próximo ao seu traço, no qual ocorrem dissociações e recombinações moleculares. As recombinações subsequentes tendem a sintetizar aglomerados estáveis com pequeno número de constituintes. De fato, a produção de grandes aglomerados (por recombinação) nesta região é improvável, uma vez que há uma quantidade relativamente pequena de material ejetado (milhares de átomos) com altas velocidades de emissão (~ 30 km/s) tornando difícil a acreção. Neste cenário, uma queda rápida na distribuição de abundâncias em função da massa do agregado (inclinação decrescente rápida, ou seja, grandes valores k_R) é esperada.

Como a temperatura nessa região durante o impacto é muito alta, em comparação com a temperatura média do alvo, entende-se por que esse regime não é sensível à temperatura média do alvo. Este fato dá mais suporte à hipótese de que o rendimento relativo desses agregados mais leves seja dependente do processo de emissão, devido ao processo de atomização.

A formação de novas moléculas e agregados pode ser explicada através das colisões no gás em expansão, já que após a atomização do material, o plasma formado é ejetado para fora da amostra e expande-se adiabaticamente. Alguns fatores importantes para a formação desses pequenos agregados são: a taxa de colisão, que depende da velocidade das partículas; a densidade do gás gerado e como ela varia com o tempo; e a energia de excitação interna dos entes que colidem entre si, que pode variar com a temperatura. Esses parâmetros podem ser obtidos a partir de um modelo de expansão adiabática.

Após 10^{-13} s, ocorre o relaxamento do traço e a fragmentação da superfície sólida causa a emissão de pequenas e grandes partes fraturadas (regime lento). Geralmente, as formas de distribuição de rendimento do agregado (caracterizada pela constante de decaimento k_L) são praticamente as mesmas, o que sugere que o padrão de fragmentação sólido é bastante insensível à dependência do poder de freamento (HEDIN et al., 1985; MARTINEZ et al., 2006; PONCIANO et al., 2008).

5.6.2

Regime lento

O regime lento tem como principal contribuição o processo de fragmentação do sólido e a emissão dos fragmentos. Pode-se dividir o fenômeno em duas escalas de tempo distintas: i) processo térmico e ii) processo entrópico, de acordo com o modelo sendo utilizado (RODRIGUEZ, 2007)

O processo térmico ocorre em escala de tempo maior que o período de vibração das ligações químicas, assim a energia de excitação molecular é estatisticamente distribuída por toda a molécula. Uma quebra térmica ocorre quando, durante o processo de fragmentação, todos os canais de saída contribuem, mesmo aqueles responsáveis por reorganizarem a estrutura da molécula. Isso ocorre principalmente se a energia de excitação molecular for pequena, de modo que apenas os graus de liberdade coletivos mais baixos (e que levam à ruptura) possam ser alcançados. A ionização por colisão é um processo térmico típico: a distribuição de energia cinética e o espectro de vibração molecular interna apresentam a mesma temperatura em sua distribuição (Havendo equilíbrio térmico, há equipartição de energia).

No processo entrópico, sua escala de tempo é menor que os períodos vibracionais da molécula. Esse processo é devido a excitação molecular inicial gerada pelos íons secundários. Cada ligação química tem sua probabilidade de quebra independente uma da outra. Esses processos geralmente envolvem energias de excitação moleculares muito acima de uma única energia de ionização. Da teoria de perturbação dependente do tempo, tem-se que a chance de quebra é proporcional ao inverso do tempo de perturbação. Para o caso do PDMS, os elétrons secundários definem essa escala.

Esse regime lento não é muito destrutivo, no sentido de que as partes ejetadas do sólido são constituintes do gelo original. Assim, a estrutura desses agregados possui uma “memória” do gelo original. Apesar do regime rápido ser sensível ao poder de freamento, o mesmo não pode ser dito para o regime lento, uma vez que as formas de distribuição para esse rendimento em diferentes gelos são similares. Além disso a fragmentação de moléculas muito grandes pode ocorrer durante o tempo de relaxação.

5.7

Implicações astrofísicas

Sabe-se que o bombardeio de gelos por íons energéticos leva, entre outros efeitos, à pulverização de átomos, moléculas e aglomerados da superfície irradiada (WAGNER et al., 1993; BETTS; da Silveira; SCHWEIKERT, 1995; MARTINEZ et al., 2006; MARTINEZ et al., 2019). Pulverização similar é

esperada para materiais em ambientes astrofísicos, pois, gelos no espaço são bombardeados por raios cósmicos, vento solar e íons magnetosféricos. Tem-se, como consequência, a pulverização de átomos, moléculas, íons e aglomerados da superfície de corpos gelados no sistema solar, que - por sua vez - podem alimentar e manter suas exosferas (JOHNSON et al., 2004; STRAZZULLA, 2011; PLAINAKI et al., 2015; MARTINEZ et al., 2017).

Sabe-se que dentro das nuvens moleculares, os raios cósmicos induzem reações químicas na superfície dos grãos cobertos de gelo e estimulam a pulverização do material processado para a fase gasosa. Em particular, os raios cósmicos desencadeiam a emissão de íons secundários dessas superfícies. Consequentemente, o conhecimento dos processos de dessorção ajuda a entender a formação e composição de diferentes espécies dentro de nuvens moleculares.

A água em particular é uma molécula muito abundante em ambientes astrofísicos, sendo observada em cometas, centauros, objetos de disco dispersos, objetos transnetunianos e nos planetas do Sistema Solar (MUMMA et al., 2016; de Graauw et al., 1997). Espera-se que, nesses ambientes, a mistura de H_2O com outros gases condensados simples seja continuamente irradiada por partículas energéticas (BÉNIT et al., 1986).

A detecção de íons ocorre em diferentes ambientes espaciais. Para o caso da água, os resultados aqui apresentados mostram que a maior contribuição para o rendimento de dessorção é devida a agregados de água ligados a algum radical. Para íons positivos, foi observado esses agregados de água ligados aos íons H_2O^+ e H_3O^+ , onde ambos foram detectados em diferentes ambientes cósmicos. O primeiro foi detectado em regiões de formação de estrelas de alta massa e na cauda do cometa Kohoutek (1973f) (OSSENKOPF et al., 2010; WEHINGER et al., 1974). O segundo foi detectado em observações realizadas sobre o cometa Halley, através de medidas de espectrometria de massa (NORDHOLT et al., 2003). Para o caso dos íons negativos, não foram observados O^- e OH^- , principais radicais identificados nas medidas desta tese. Registra-se que o radical OH^+ foi detectado tanto em ambiente interestelar (WYROWSKI et al., 2010; SWINGS; PAGE, 1950), como na cauda de cometas, mas não é certo que esse se ligue facilmente ao agregado de H_2O_n , já que o mesmo não foi observado.

Como no caso da água, os hidrocarbonetos C_2H_2 e C_2H_6 também foram detectados no espaço, em ambientes em que a água também se encontra (LACY et al., 1989). No sistema solar, essas três moléculas foram detectadas no mesmo ambiente: nas atmosferas de Júpiter e Saturno, além de Titan, uma das luas de Saturno (RIDGWAY, 1974; MOOS; CLARKE, 1979; GILLET; FORREST, 1974; de Graauw et al., 1997). Nesse último ambiente em particular, foi

possível encontrar combinações dessas três moléculas (HANEL et al., 1981; COUSTENIS et al., 1998). C_2H_6 e H_2O foram detectados juntos em Quaoar e Sedna, objetos trans-netunianos (BROWN; TRUJILLO, 2004; BROWN; TRUJILLO; RABINOWITZ, 2004). Espera-se que nesses ambientes diversos, uma mistura dessas moléculas, com diferentes proporções, possa ser processada pelos meios discutidos anteriormente.

A partir dos resultados do bombardeamento do gelo de água com hidrocarbonetos ($H_2O:C_2H_2$ e $H_2O:C_2H_6$) é esperado que muitos íons de hidrocarbonetos, e moléculas híbridas com átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio sejam encontradas no espaço. Na literatura é reportado que foram detectados os hidrocarbonetos iônicos e íons híbridos com no espaço interestelar oxigênio: CH^+ ; C_6H^- ; C_4H^- ; C_8H^- ; $C_{14}H_{10}^+$; $l-C_3H^+$; HC_3O^+ ; CH_3CO^+ (MCCARTHY et al., 2006; CERNICHARO et al., 2007; REMIJAN et al., 2007; IGLESIAS-GROTH et al., 2010; BRÜNKEN et al., 2014; CERNICHARO et al., 2020; CERNICHARO et al., 2021). Estas espécies moleculares também foram encontradas em sistemas protoestelares, discos protoplanetários e atmosferas estelares. O íon híbrido HCO^+ foi detectado em abundância no espaço interestelar (DISHOECK et al., 1995; DUTREY; GUILLOTEAU; GUÉLIN, 1997; PRIETO et al., 2017). No sistema solar, esses íons foram detectados principalmente na cauda de cometas; os de maior abundância encontrados nessa tese e detectados nesses ambientes foram: CH^+ ; C_3H^+ ; CH_2^+ ; CH_3^+ ; CH_4^+ ; $C_2H_2^+$; $C_2H_3^+$; $C_2H_4^+$ e $C_2H_5^+$ (SWINGS, 1942; MARCONI et al., 1989; BETH et al., 2020), todos positivos, o que nos indica a preferência pela formação de íons positivos para a quebra desses hidrocarbonetos.

Os gelos astrofísicos com nitrogênio na sua composição possuem uma importância particular por serem potenciais precursores de moléculas importantes para o surgimento da vida. Além disso, mais de 40 % das moléculas detectadas no espaço possuem o nitrogênio na sua composição (PEREIRA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2021). No caso do N_2O , é importante ressaltar que, apesar da sua baixa detecção (somente detectada no meio interestelar), essa espécie ainda pode ser formada através da irradiação de misturas que contenham a molécula de N_2 , incluindo misturas com água. Mais detalhes sobre essa molécula e sua importância astrofísica podem ser encontradas em Oliveira et al. (2021).

Os resultados para o espectro de íons secundários positivos provenientes do bombardeamento do gelo de $H_2O:N_2O$, tem-se que seu espectro de massa apresenta picos relativamente intensos atribuídos a N^+ , N_2^+ e NO^+ . As espécies iônicas O^+ e N_2O^+ apresentam baixo rendimento de dessorção semelhante a outros agregados, resultante da recombinação de fragmentos, como N_3O^+ , O_3^+ ,

e da série N_n^+ (com $n = 3$ e 4). O gelo de N_2 já foi encontrado em regiões de temperatura baixa no sistema solar externo (por exemplo, Gudipati et al. (2013)); em particular, a missão New Horizons confirmou a presença de N_2 na superfície de Plutão (BAGENAL et al., 2016; GLADSTONE et al., 2016; GRUNDY et al., 2016; STERN et al., 2015). Rubin et al. (2015) relataram a identificação de N_2 no coma do cometa 67P/Churyumov–Gerasimenko pelo espectrômetro de massa ROSINA a bordo da espaçonave Rosetta. Outras moléculas híbridas contendo N-O podem estar presentes na fase sólida na superfície de corpos menores no sistema solar externo, como Plutão e Tritão (FULVIO et al., 2019). O instrumento Cassini Plasma Spectrometer (CAPS) fez medições do ambiente de plasma de Titã quando o Cassini Orbiter voou pelo plasma da lua. Foi encontrado N_2^+ entre as espécies iônicas detectadas na magnetosfera de Titã. A abundância relativa desses íons é consistente com as densidades das fontes de exosfera neutras correspondentes. Os principais íons inferidos das medições de CAPS são H^+ , H_2^+ , N^+ , CH_4^+ e N_2^+ (HARTLE et al., 2006).

Entre os picos mais intensos referentes aos íons secundários negativos analisados nessa tese, encontram-se os relacionados ao O^- (e, em menor intensidade, aos seus agregados O_2^- e O_3^+). As espécies $N_2O_2^-$, NO_2^- e NO^- também estão presentes, mas com menor intensidade. A missão Cassini-Huygens relatou a detecção de ânions na atmosfera de Titã (COATES et al., 2007; WELLBROCK et al., 2019). Diferentes mecanismos para a formação de íons negativos têm sido propostos, sendo provavelmente o mais importante aquele que trata da ligação eletrônica iniciada por um elétron livre (MILLAR; WALSH; FIELD, 2017). Segundo estes autores, as energias dos elétrons livres em ambientes astrofísicos variam de $\sim 0,9$ a 90 meV, refletindo temperaturas locais de 10 a 1000 K. No sistema solar, a principal fonte de elétrons é o Sol, com um fluxo sensível a campos magnéticos cósmicos (por exemplo, o do cinturão de Van Allen). A maioria dos elétrons emitidos pelo Sol têm uma distribuição Maxwelliana correspondente a uma energia média de ~ 10 eV, que é muito baixa para permitir que eles induzam ionização e formem cátions. Embora tenham uma energia muito alta para serem capturados em interações primárias, esses elétrons podem colidir com corpos cósmicos onde, após algumas colisões, sua energia diminui para menos de 2 eV, quando a ligação eletrônica começa (por exemplo, Matejcek et al. (1996)). Nesses corpos, a dessorção de ânions pré-formados torna-se possível por um certo tempo até que o local seja descarregado.

A presença de O_2 nas atmosferas tênues de Europa e Ganimedes já foi detectada pelo Telescópio Espacial Hubble por observações de emissões

de oxigênio atômico em 1304 e 1356 Å (por exemplo, Hall et al. (1995), Hall et al. (1998); Plainaki et al. (2015)). Acredita-se que os íons e elétrons magnetosféricos energéticos possam produzir O_2 por decomposição radiolítica do gelo de água (por exemplo, Johnson (1990)).

5.8

Sumário

Em suma, o presente trabalho demonstra que o bombardeamento dos gelos de água, ou de sua mistura com outras moléculas de interesse astrofísico (como C_2H_2 , C_2H_6 e N_2O) por íons rápidos e pesados, produz uma grande variedade de agregados provenientes do resultado da recombinação dos fragmentos desses gelos, assim como da emissão de agregados mais pesados e pré-formados da superfície do material.

Neste capítulo, uma discussão físico-química detalhada sobre a formação desses agregados foi apresentada; foi ressaltada a importância do processo de emissão de agregados para a construção de modelos sobre a evolução química na fase gasosa e condensada de ambientes astrofísicos. Uma explicação foi proposta para explicar os regimes rápido e lento vistos nos espectros de massa de agregados. Espera-se que esta análise seja útil em uma discussão mais aprofundada à medida que a abundância dessas espécies moleculares sejam determinadas no espaço.

6

Conclusão

Este capítulo expõe as principais conclusões retiradas a partir dos resultados e discussões apresentadas nessa tese. Também são apresentadas perspectivas futuras para a continuidade da pesquisa nos assuntos aqui tratados. O objetivo principal é estudar os diferentes processos que ocorrem devido a interação de feixes de íons rápidos e pesados com amostras de interesse astrofísico. Mais especificamente, analisar os efeitos do impacto dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf em amostras sólidas (à 10 K) de H_2O , $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}$. Esses experimentos têm como motivação simular os processos que ocorrem em ambientes astrofísicos, em particular a irradiação por raios cósmicos de alvos condensados, que são encontrados desde o meio interestelar até o nosso sistema solar. Assuntos tratados:

- i) Formação de íons secundários devido à ionização por dessorção induzida pelo impacto de fragmentos de fissão rápidos e pesados;
- ii) Determinação dos rendimentos de dessorção relativos para agregados iônicos positivos e negativos emitidos pelos diferentes gelos estudados;
- iii) Formação de agregados iônicos, analisando seu rendimento de dessorção de dessorção iônica em função do número de monômeros (nuclearidade);
- iv) Dependência do rendimento de dessorção iônica com o tempo de deposição e com temperatura do alvo bombardeado;
- v) Estudo de estabilidade da estrutura molecular dos íons secundários produzidos e identificados por PDMS através da modelagem computacional de mecânica quântica, Teoria do Funcional de Densidade (DFT);
- vi) Comparação entre resultados experimentais e teóricos para os íons secundários C_2H_m^+ com o objetivo de entender o efeito da estrutura molecular dos íons secundários na dessorção iônica;
- vii) Implicações astrofísicas para os resultados achados. Discutir as possíveis causas da formação de íons em ambientes astrofísicos e a contribuição da dessorção iônica para a formação dos mesmos.

6.1

Resultados Experimentais

Os principais resultados experimentais são os espectros de massa dos íons secundários resultantes da irradiação dos gelos de H_2O , $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}$ por fragmentos de fissão provenientes do ^{252}Cf . Desses espectros resulta a determinação dos rendimentos de dessorção dos íons secundários em função da razão massa/carga.

Dos gelos analisados, a principal molécula de interesse é o H_2O , molécula importante devido à sua abundância nos ambientes astrofísicos e como composto ligado à vida biológica. Outros compostos são também abundantes e importantes, daí a necessidade de analisar misturas deles com a água. Nestes trabalhos, selecionamos o C_2H_2 , C_2H_4 e N_2O pelas razões justificadas anteriormente [Capítulo 1].

- i) As distribuições dos rendimentos de dessorção dos íons secundários são decrescentes em função da massa do agregado. O comportamento dessas distribuições é muito bem descrito empiricamente pela soma de duas exponenciais. Elas podem ser interpretadas sob a luz de um modelo de emissão que propõe dois mecanismos de formação, um rápido e outro lento em função das massas dos agregados. Tais mecanismos de formação correspondem a dois processos: i) um de fragmentação intensa seguida por rápida recombinação que ocorre próximo ao local de impacto do fragmento de fissão, e ii) um processo de fragmentação, sem recombinação, que ocorre nas regiões mais afastadas desse local. No primeiro mecanismo, os átomos ou pequenos radicais gerados no impacto se recombinaem sintetizando moléculas com estrutura e estequiometria diferentes da original. A densidade de energia (na forma de excitações eletrônicas) na região de fragmentação é alta. No segundo mecanismo, o alvo é fragmentado em pequenos e grandes agregados pré-formados com as moléculas originais. A densidade de energia transferida pelo projétil na região de fragmentação é baixa. O fluxo dessas emissões é baixo e recombinações em voo são improváveis. A maioria esmagadora dos fragmentos emitidos é neutra.
- ii) Há diferenças de rendimento de dessorção para os diferentes gelos que contém água. Essa característica é notada mais facilmente quando se comparam os rendimentos de dessorção dos agregados $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ emitidos pelas diferentes misturas. Para o gelo puro de água, tanto os resultados obtidos aqui como os da literatura, apenas a dessorção da série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$ é observada. A série $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}^+$ apresenta valores de rendimento de dessorção similares aos da $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$

para todas as misturas aqui estudadas. Esse é um resultado interessante, principalmente porque essa comparação foi realizada para as amostras mantidas a uma temperatura mais alta que a de sublimação para as moléculas de C_2H_2 , C_2H_6 e N_2O . É sugerido então que, mesmo a essa temperatura relativamente alta, tais moléculas fiquem presas entre as moléculas de água, o que acaba por interferir na produção dos agregados.

- iii) Formação de séries de agregados iônicos através da dessorção iônica das misturas de $H_2O:C_2H_2$, $H_2O:C_2H_6$ e $H_2O:N_2O$. Para uma amostra de gás atmosférico condensado, observou-se as séries de agregados: N_n^+ , $(N_2)_nNO^+$, $(H_2O)_nH_3O^+$, $(H_2O)_nC^+$, O_n^- , $(H_2O)_nO^-$ e $(H_2O)_nOH^-$. Para as misturas $H_2O:C_2H_2$, $H_2O:C_2H_6$, devido ao grande número de íons secundários gerados, estudou-se a variação do rendimento de dessorção em função da nuclearidade das séries de agregados $(C_2H_2)_n^+$ e $(C_2H_6)_n^+$. Para a mistura $H_2O:N_2O$, foi observada a formação das séries de agregados N_n^+ , O_n^+ , On^- , $(O)_nN_2^+$, $(O)_nN_2^-$ e $(O)_nN_4^-$.

6.2

Resultados Teóricos

Foi realizado um estudo sobre a estabilidade molecular dos íons secundários provenientes da dessorção iônica. Como estudo de caso, foram analisados os íons secundários com estrutura $C_2H_m^+$ provenientes da dessorção iônica da mistura de gelo $(H_2O):C_2H_2$ e $(H_2O):C_2H_6$. Estas espécies iônicas foram escolhidas por apresentarem características que dependem da estequiometria do gelo original, mesmo depois de um processo de atomização do alvo.

Empregou-se a teoria do funcional de densidade, que simula a estrutura eletrônica do material, determinando o potencial que está atuando no sistema de elétrons. Com ela foi possível encontrar as prováveis conformações criadas e, assim, calcular a função de estabilidade, fornecendo dados sobre a estabilidade do íon. Cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09 e as geometrias simuladas foram otimizadas com o nível B3LYP/6-31G**.

Foram encontradas 26 estruturas estáveis correspondentes aos íons do tipo $C_2H_m^+$. Através da pesquisa bibliográfica verificou-se que algumas dessas estruturas não haviam sido descritas. As conformações mais estáveis encontradas seguem um padrão linear, porém foram encontradas outras em que os átomos de hidrogênio conectados aos átomos de carbono encontravam-se fora do plano. Esse fenômeno fica mais nítido à medida que se aumentam os números de átomos de hidrogênio.

Verificou-se que, dependendo da escolha da conformação para um determinado íon, curvas distintas da estabilidade por massa/carga são obtidas; tais curvas podem ser comparadas com a curva experimental referente aos rendimentos de dessorção por massa/carga dos mesmos íons. Essa comparação é utilizada para conjecturar as conformações mais prováveis de serem criadas quando ocorre a dessorção iônica por feixes rápidos e pesados de amostras sólidas.

Essa proposta metodológica pode ser utilizada em casos experimentais similares aos aqui apresentados, já que devido ao impacto por esses feixes ocorre perda de informação sobre a estrutura molecular da amostra durante a irradiação. Este fenômeno é interpretado como proveniente da atomização da amostra seguida pelo processo de recombinação.

Constata-se então que as previsões teóricas e os dados experimentais estão em boas concordância, mostrando que a abundância relativa dos íons de agregados pequenos emitidos é governada por suas próprias estruturas e não pela estrutura da amostra original.

6.3

Perspectivas futuras

Como continuidade para esse trabalho, pretende-se realizar novos experimentos e cálculos, em particular:

- I) *Irradiação por fragmentos de fissão das amostras sólidas puras de C_2H_2 , C_2H_6 e N_2O .*

Esses experimentos teriam como objetivo comparar as distribuições de rendimento de dessorção iônica de gelos puros com aquelas obtidas nessa tese, em que os gelos de tais moléculas foram misturados com água. Assim, seria possível confirmar a metodologia aqui proposta, em que a contribuição da água é retirada para os diferentes espectros de massa encontrados.

- II) *Misturas de gelos de $C_2H_2:H_2O$, $C_2H_6:H_2O$ e $N_2O:H_2O$, contendo H_2O em diferentes concentrações.*

As misturas aqui estudadas possuíam a mesma razão molecular entre a água e as demais moléculas. O estudo dessas misturas em diferentes concentrações indicaria se alguns dos achados dessa tese são conclusões gerais para uma determinada mistura, ou se irão depender da concentração dessas moléculas nos diferentes ambientes astrofísicos.

- III) *Medidas de dessorção iônica induzida por outros feixes de íons, como feixes de hidrogênio e nitrogênio (MeV) acelerados pelo Acelerador Van*

de Graaff.

O interesse seria estender o presente estudo para outros projéteis de interesse astrofísico, como prótons e partículas alfas de keV a GeV. Com os resultados, pode ser montado um banco de dados mostrando a produção de novas espécies em função do feixe ionizante.

– IV) *Medidas complementares com outras técnicas.*

Algumas outras técnicas podem ser utilizadas para nos dar uma visão mais completa dos problemas aqui estudados. Um exemplo seria a utilização da espectroscopia no infravermelho, informando sobre as novas espécies que são encontradas na amostra pós-irradiada. A ionização do material neutro dessorvido da amostra traz informações adicionais relevantes sobre a produção de moléculas e agregados neutros criados durante o impacto. Tais informações são de grande utilidade para o cruzamento com dados de telescópios e sondas dos diferentes meios astrofísicos em que essas amostras podem ser encontradas.

Referências bibliográficas

ABPLANALP, M. J.; KAISER, R. I. Complex Hydrocarbon Chemistry in Interstellar and Solar System Ices Revealed: a Combined Infrared Spectroscopy and Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry Analysis of Ethane (C₂H₆) and D₆-Ethane (C₂D₆) Ices Exposed To Ionizing Radiation . **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 827, n. 2, p. 132, 2016. ISSN 15384357. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3847/0004-637X/827/2/132>>. Citado na página 56.

ABPLANALP, M. J.; KAISER, R. I. Implications for Extraterrestrial Hydrocarbon Chemistry: Analysis of Ethylene (C₂H₄) and D₄-Ethylene (C₂D₄) Ices Exposed to Ionizing Radiation via Combined Infrared Spectroscopy and Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometry . **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 836, n. 2, p. 195, 2017. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3847/1538-4357/aa5c32>>. Citado na página 56.

ALLAMANDOLA, L. J. et al. Evolution of interstellar ices. **Space science reviews**, v. 90, n. 1-2, p. 219–32, 1999. ISSN 0038-6308. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11543288>>. Citado na página 19.

ALMEIDA, G. C. et al. Processing of N₂O ice by fast ions: Implications on nitrogen chemistry in cold astrophysical environments. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 471, n. 2, p. 1330–1340, 2017. ISSN 13652966. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

ANDRADE, D. P. et al. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. **Surface Science**, Elsevier B.V., v. 603, n. 9, p. 1190–1196, 2009. ISSN 00396028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2009.02.035>>. Citado 3 vezes nas páginas 44, 81 e 82.

ANDRADE, D. P. et al. Plasma Desorption Mass Spectrometry analysis of HCOOH ice. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 155, n. 1-3, p. 124–128, 2007. ISSN 03682048. Citado na página 44.

BAGENAL, F. et al. Pluto's interaction with its space environment: Solar wind, energetic particles, and dust. **Science**, v. 351, n. 6279, mar 2016. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad9045>>. Citado na página 106.

BARAGIOLA, R. A. et al. Sputtering of water ice. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 209, p. 294–303, 2003. ISSN 0168583X. Citado na página 30.

BARROS, A. L. F. D. et al. Formation of nitrogen- and oxygen-bearing molecules from radiolysis of nitrous oxide ices – implications for Solar system and interstellar ices. v. 3290, p. 3281–3290, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 30 e 31.

BASEDEN, K. A.; TYE, J. W. Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 12, p. 2116–2123, 2014. ISSN 19381328. Citado na página 77.

BASS, A.; BROIDA, H. **Formation and Trapping of Free Radicals**. Academic Press, 1960. ISBN 9780120803507. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ecmauC-682IC>>. Citado na página 92.

BÉNIT, J. et al. Ion desorption by high energy irradiation of ices and Astrophysical implications. **Radiation Effects**, v. 99, n. 1-4, p. 105–113, 1986. ISSN 0033-7579. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 104.

BENNETT, C. J.; PIRIM, C.; ORLANDO, T. M. Space-Weathering of Solar System Bodies : A Laboratory Perspective. 2013. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 101.

BETH, A. et al. ROSINA ion zoo at Comet 67P. **Astronomy and Astrophysics**, v. 642, p. 1–23, 2020. ISSN 14320746. Citado na página 105.

BETTS, R.; da Silveira, E.; SCHWEIKERT, E. A plasma desorption mass spectrometry study of chn^+ and c2hn^+ ion formation from frozen organic surfaces. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 145, n. 1, p. 9–23, 1995. ISSN 0168-1176. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016811769504180S>>. Citado 6 vezes nas páginas 44, 46, 81, 82, 101 e 103.

BOUDJADAR, S. et al. Contribution of ion emission to sputtering of uranium dioxide by highly charged ions: Monomers and cluster size distributions. **European Physical Journal D**, v. 32, n. 1, p. 19–24, 2005. ISSN 14346060. Citado na página 100.

BROWN, M. E.; TRUJILLO, C.; RABINOWITZ, D. Discovery of a Candidate Inner Oort Cloud Planetoid. **The Astrophysical Journal**, v. 617, n. 1, p. 645–649, 2004. ISSN 0004-637X. Citado na página 105.

BROWN, M. E.; TRUJILLO, C. A. Direct Measurement of the Size of the Large Kuiper Belt Object (50000) Quaoar. **The Astronomical Journal**, v. 127, n. 4, p. 2413–2417, 2004. ISSN 0004-6256. Citado na página 105.

BROWN, W. L. et al. Linear and Nonlinear Processes in the Erosion of H^2O Ice by Fast Light Ions. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 20, p. 1632–1635, nov 1980. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.1632>>. Citado na página 30.

BROWN, W. L. et al. Electronic sputtering of low temperature molecular solids. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 1, n. 2-3, p. 307–314, 1984. ISSN 0168583X. Citado na página 30.

BRÜNKEN, S. et al. Laboratory rotational spectrum of $\text{I-C}_3\text{H}^+$ and confirmation of its astronomical detection. **Astrophysical Journal Letters**, v. 783, n. 1, p. 2–5, 2014. ISSN 20418205. Citado na página 105.

CALLAHAN, J. H.; MCELVANY, S. W.; ROSS, M. M. Tandem mass spectrometry studies of oxygen interactions with fullerenes and metallofullerenes. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 138, n. C, p. 221–239, 1994. ISSN 01681176. Citado na página 96.

CAPELLE, K. A Bird ' s-Eye View of Density-Functional Theory. v. 36, n. 4, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 74.

CERNICHARO, J. et al. *Astronomy & Astrophysics*. v. 7, p. 1–12, 2021. Citado na página 105.

CERNICHARO, J. et al. Astronomical detection of C_4H^+ , the second interstellar anion. **Astronomy and Astrophysics**, v. 467, n. January, p. L37–L40, 2007. Citado na página 105.

CERNICHARO, J. et al. Discovery of HC_3O^+ in space: The chemistry of O-bearing species in TMC-1. **Astronomy and Astrophysics**, v. 642, p. 1–8, 2020. ISSN 14320746. Citado na página 105.

CHARNLEY, S. B.; EHRENFREUND, P.; KUAN, Y. J. Spectroscopic diagnostics of organic chemistry in the protostellar environment. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 685–704, 2001. ISSN 13861425. Citado na página 19.

COATES, A. J. et al. Discovery of heavy negative ions in Titan's ionosphere. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 22, p. L22103, nov 2007. ISSN 0094-8276. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2007GL030978>>. Citado na página 106.

COE, J. V. et al. Photoelectron spectroscopy of the negative cluster ions $NO^-(N_2)_n$, $n=1,2$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 8, p. 4302–4309, 1987. ISSN 00219606. Citado na página 48.

COLLADO, V. M. et al. Ion desorption from frozen H_2O irradiated by MeV heavy ions. v. 569, p. 149–162, 2004. Citado 10 vezes nas páginas 33, 44, 51, 53, 54, 60, 63, 67, 69 e 100.

COUSTENIS, A. et al. Letter to the Editor Evidence for water vapor in Titan ' s atmosphere from ISO / SWS data *ASTRONOMY AND*. v. 89, n. January 1997, p. 85–89, 1998. Citado na página 105.

de Barros, A. L. et al. Secondary ion emission from water ice at 10–130 K induced by MeV N^{2+} ions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 24, p. 12005–12014, 2011. ISSN 19327447. Citado 5 vezes nas páginas 29, 33, 44, 53 e 63.

de Graauw, T. et al. First results of iso-sws observations of saturn: Detection of CO_2 , CH_3C_2H , C_4H_2 and tropospheric H_2O . **Astronomy & astrophysics**, EDP Sciences, v. 321, n. 2, p. L13–L16, maio 1997. ISSN 0004-6361. Citado na página 104.

DISHOECK, E. F. van et al. Molecular Abundances and Low-Mass Star Formation. II. Organic and Deuterated Species toward IRAS 16293-2422. **The Astrophysical Journal**, v. 447, n. 1, p. 760, jul 1995. ISSN 0004-637X. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/\\$\sim\\$reynal/Civilwars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/175915](https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/\simreynal/Civilwars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/175915)>. Citado na página 105.

DOWNARD, K. **Mass Spectrometry: A Foundation Course**. [S.l.: s.n.], 2004. ISBN 9781847551306. Citado na página 24.

DRESSELHAUS, M. S.; MULLER, K. A.; KAMIMURA, H. **Springer Series in Materials Science**. [S.l.: s.n.], 1995. v. 161. ISBN 9781461418115. Citado 2 vezes nas páginas 90 e 91.

DUTREY, A.; GUILLOTEAU, S.; GUÉLIN, M. Chemistry of protosolar-like nebulae: The molecular content of the DM Tau and GG Tau disks. **Astronomy and Astrophysics**, v. 317, n. 2, p. 55–58, 1997. ISSN 00046361. Citado na página 105.

DYKE, T. R.; MUENTER, J. S. Microwave spectrum and structure of hydrogen bonded water dimer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n. 7, p. 2930–2931, 1974. ISSN 00219606. Citado na página 92.

FANTUZZI, F. et al. Theoretical and experimental investigation on the stability of C_n=1-6H⁻ and C_n=1-4H^{x+} clusters. **Chemical Physics**, Elsevier B.V., v. 410, p. 109–117, 2013. ISSN 03010104. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.010>>. Citado na página 83.

FARENZENA, L. S. et al. Electronic sputtering analysis of astrophysical ices. In: **Earth, Moon and Planets**. [S.l.: s.n.], 2005. v. 97, n. 3-4, p. 311–329. ISSN 01679295. Citado na página 44.

FERNANDEZ-LIMA, F. et al. Characterization of clusters produced by 252Cf fission fragment impact on a N₂ ice target. **Chemical Physics**, v. 340, n. 1-3, p. 127–133, nov 2007. ISSN 03010104. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301010407003679>>. Citado na página 48.

FERNANDÉZ-LIMA, F. A. et al. Experimental and theoretical characterization of the C_n = 2, 16⁻ clusters produced by 337 nm UV laser. **Chemical Physics Letters**, v. 445, n. 4-6, p. 147–151, 2007. ISSN 00092614. Citado 3 vezes nas páginas 51, 58 e 98.

FULVIO, D. et al. Ion irradiation of N₂O ices and NO₂:N₂O₄ ice mixtures: First steps to understand the evolution of molecules with the N-O bond in space. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, Oxford University Press, v. 483, n. 1, p. 381–391, 2019. ISSN 13652966. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 106.

GIBB, E. L. et al. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy . **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 151, n. 1, p. 35–73, 2004. ISSN 0067-0049. Citado na página 19.

GILLETT, F. C.; FORREST, W. J. The 7.5- to 13.5-MICRON Spectrum of Saturn. **The Astrophysical Journal**, v. 187, p. L37, jan 1974. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/181387>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 104.

GLADSTONE, G. R. et al. The atmosphere of Pluto as observed by New Horizons. **Science**, v. 351, n. 6279, mar 2016. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad8866>>. Citado na página 106.

GRUNDY, W. M. et al. Surface compositions across Pluto and Charon. **Science**, v. 351, n. 6279, mar 2016. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad9189>>. Citado na página 106.

GUDIPATI, M. S. et al. Photochemical activity of Titan's low-altitude condensed haze. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 4, n. April, p. 1648, 2013. ISSN 20411723. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2649>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 106.

HALL, D. T. et al. The Far-Ultraviolet Oxygen Airglow of Europa and Ganymede. **The Astrophysical Journal**, v. 499, n. 1, p. 475–481, may 1998. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1086/305604>>. Citado na página 107.

HALL, D. T. et al. Detection of an oxygen atmosphere on Jupiter's moon Europa. **Nature**, v. 373, n. 6516, p. 677–679, feb 1995. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/373677a0>>. Citado na página 107.

HANEL, R. et al. Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 1. **Science**, v. 212, n. 4491, p. 192–200, apr 1981. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.212.4491.192>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 105.

HARTLE, R. E. et al. Preliminary interpretation of Titan plasma interaction as observed by the Cassini Plasma Spectrometer: Comparisons with Voyager 1. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 8, p. L08201, 2006. ISSN 0094-8276. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2005GL024817>>. Citado na página 106.

HAYNES, P. D. **Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations**. Tese (Doutorado) — Christ's College, Cambridge, Cambridge, 1998. Citado na página 74.

HEDIN, A. et al. Ion-track model for fast-ion-induced desorption of molecules. **Physical Review B**, v. 31, n. 4, p. 1780–1787, feb 1985. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.1780>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 102.

HIRAOKA, K. et al. Secondary ions produced by 400 eV He⁺ ion impact on N₂ and O₂ thin films at 8 K. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 13, p. 6252–6258, 2002. ISSN 00219606. Citado na página 97.

HOFFMAN, E. **Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3rd Edition**. [S.l.: s.n.], 2007. ISBN 9780470033104. Citado na página 24.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. Radiation chemical alterations in solar system ices: An overview. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 106, n. E12, p. 33275–33284, 2001. ISSN 01480227. Citado na página 44.

IGLESIAS-GROTH, S. et al. A search for interstellar anthracene towards the Perseus anomalous microwave emission region. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 407, n. 4, p. 2157–2165, 2010. ISSN 13652966. Citado na página 105.

ILLENBERGER, E. Negative Ion Chemistry in Clusters. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 96, n. 9, p. 1148–1151, 1992. Citado na página 95.

IZA, P. et al. Track electrostatic model for describing secondary ion emission of insulators. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 4 A, p. 921–926, 2005. ISSN 01039733. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 99.

JAMIESON, C. S. et al. Investigating the Mechanism for the Formation of Nitrous Oxide [N₂O(X 1 Σ⁺)] in Extraterrestrial Ices. **The Astrophysical Journal**, v. 624, n. 1, p. 436–447, may 2005. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1086/428933>>. Citado na página 19.

JENNISKENS, P.; BLAKE, D. F. Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System. **The Astrophysical Journal**, v. 473, n. 2, p. 1104–1113, dec 1996. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1086/178220>>. Citado na página 29.

JENNISKENS, P. et al. High-Density Amorphous Ice, the Frost on Interstellar Grains. **The Astrophysical Journal**, v. 455, p. 389, jan 1995. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/176585>>. Citado na página 29.

JOHNSON, R. et al. Radiation effects on the surfaces of the Galilean satellites. In *Jupiter: The Planet, Satellites and Magnetosphere*. p. 485–512, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 99 e 104.

JOHNSON, R. E. **Energetic Charged-Particle Interactions with Atmospheres and Surfaces**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. v. 19. ISBN 978-3-642-48377-6. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-48375-2>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 107.

JOHNSTON, R. L. **Atomic and Molecular Clusters**. CRC Press, 2002. v. 70. 191–191 p. ISSN 0002-9505. ISBN 9780367805814. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781420055771>>. Citado 6 vezes nas páginas 88, 89, 90, 92, 93 e 94.

JONES, W. H.; CSIZMADIA, I. G. Polymeric $(\text{NO})_3(\text{N}_2\text{O})_n$, $(\text{NO})_3(\text{N}_2\text{O})_{n+}$, and $(\text{NO})_3(\text{N}_2\text{O})_{n-}$: an interpretation of experimental observations. **Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, v. 32, n. 1, p. 145–152, 1994. ISSN 01787683. Citado na página 48.

KAISER, R. I.; ROESSLER, K. Theoretical and Laboratory Studies on the Interaction of Cosmic-Ray Particles with Interstellar Ices. III. Suprathermal Chemistry-Induced Formation of Hydrocarbon Molecules in Solid Methane (CH_4), Ethylene (C_2H_4), and Acetylene (C_2H_2). **The Astrophysical Journal**, v. 503, n. 2, p. 959–975, aug 1998. ISSN 0004-637X. Citado na página 19.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Wiley, 2001. v. 123. 2701–2701 p. ISSN 0002-7863. ISBN 9783527303724. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600043>>. Citado na página 73.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 74.

KOUCHI, A.; YAMAMOTO, T. Cosmoglaciology: Evolution of ice in interstellar space and the early solar system. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 30, n. 2-3, p. 83–107, 1995. ISSN 09608974. Citado na página 30.

LACY, J. H. et al. Discovery of interstellar acetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 342, n. 58, p. L43, jul 1989. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<https://www.unhcr.org/publications/manuals/4d9352319/unhcr-protection-training-manual-european-border-entry-officials-2-legal.html?query=excom1989http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/185480>>. Citado na página 104.

LANCASTER, G. M. et al. Secondary Ion Mass Spectrometry of Molecular Solids. Cluster Formation During Ion Bombardment of Frozen Water, Benzene, and Cyclohexane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 8, p. 1951–1958, 1979. ISSN 15205126. Citado 3 vezes nas páginas 93, 94 e 100.

LU, W.; HUANG, R.; YANG, S. Efficient formation of molecular oxygen cluster anions in an excimer laser-ablated (308 nm) fullerene source. **Chemical Physics Letters**, v. 241, n. 4, p. 373–379, 1995. ISSN 00092614. Citado na página 96.

LYON, P. A. **Desorption Mass Spectrometry: Are Sims and Fab the Same?**. [S.l.: s.n.], 1985. ISSN 00976156. ISBN 0841209421. Citado na página 22.

MACFARLANE, R. D. Californium-252 plasma desorption mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 1247A–1264A, 1983. ISSN 0003-2700. Citado na página 26.

MAGNERA, T. F.; MICHL, J. O_n^+ clusters produced by the sputtering of solid oxygen. **Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, v. 26, n. 1, p. 93–97, 1993. ISSN 01787683. Citado na página 95.

MARCONI, M. L. et al. On the possible detection of organic dust-borne C_3H^+ ions in the coma of Comet Halley. **The Astrophysical Journal**, v. 343, n. 58, p. L77, aug 1989. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<https://www.unhcr.org/publications/manuals/4d9352319/unhcr-protection-training-manual-european-border-entry-officials-2-legal.html?query=excom1989http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/185515>>. Citado na página 105.

MÄRK, T. D. et al. Low-Energy-Electron Attachment to Oxygen Clusters Produced by Nozzle Expansion. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 23, p. 2559–2562, dec 1985. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.2559>>. Citado na página 96.

MARTINEZ, R. et al. Space weathering on inner planetary surface analogues induced by swift multicharged heavy ion bombardment. **Icarus**, v. 375, p. 114830, mar 2022. ISSN 00191035. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103521004747>>. Citado na página 27.

MARTINEZ, R. et al. Production of Hydronium Ion (H_3O^+) and Protonated Water Clusters $(H_2O)_nH^+$ after Energetic Ion Bombardment of Water Ice in Astrophysical Environments. **Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society, v. 123, n. 37, p. 8001–8008, 2019. ISSN 15205215. Citado na página 103.

MARTINEZ, R. et al. Electronic sputtering of thin lithium fluoride films induced by swift heavy ions. **Materials Research Express**, v. 2, n. 7, 2015. ISSN 20531591. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 100.

MARTINEZ, R. et al. Sputtering of sodium and potassium from nepheline: Secondary ion yields and velocity spectra. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier B.V., v. 406, p. 523–528, 2017. ISSN 0168583X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.01.042>>. Citado na página 104.

MARTINEZ, R. et al. Ion cluster desorption from frozen NH_3 induced by impact of fast multi-charged ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 253, n. 1-2, p. 112–121, 2006. ISSN 13873806. Citado 6 vezes nas páginas 44, 50, 51, 100, 102 e 103.

MATEJCIK, S. et al. Low-energy electron attachment to mixed ozone/oxygen clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 261, n. 4-5, p. 437–442, 1996. ISSN 00092614. Citado 2 vezes nas páginas 96 e 106.

MCCARTHY, M. C. et al. Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C_6H^- . **The Astrophysical Journal**, v. 652, n. 2, p. L141–L144, 2006. ISSN 0004-637X. Citado na página 105.

MCCLOSKEY, J. A. **Methods in Enzymology: Mass Spectrometry**. [S.l.: s.n.], 1990. ISSN 00766879. ISBN 9780121820947. Citado na página 23.

MILLAR, T. J.; WALSH, C.; FIELD, T. A. Negative Ions in Space. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1765–1795, feb 2017. ISSN 0009-2665. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00480>>. Citado na página 106.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. Production of complex molecules in astrophysical ices. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 1, n. S231, p. 247–260, 2005. ISSN 17439221. Citado na página 19.

MOOS, H. W.; CLARKE, J. T. Detection of acetylene in the Saturnian atmosphere, using the IUE satellite. **The Astrophysical Journal**, v. 229, n. 2, p. L107, apr 1979. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/182939>>. Citado na página 104.

MUMMA, M. J. et al. Detection of Abundant Ethane and Methane , Along with Carbon Monoxide and Water , in Comet C / 1996 B2 Hyakutake : Evidence for Interstellar Origin Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable>. v. 272, n. 5266, p. 1310–1314, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 104.

NORDHOLT, J. E. et al. Deep Space 1 encounter with Comet 19P/Borrelly: Ion composition measurements by the PEPE mass spectrometer. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 9, p. 18–21, 2003. ISSN 00948276. Citado na página 104.

OLIVEIRA, P. R. B. et al. Energetic ion irradiation of N₂O ices relevant for Solar system surfaces. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, Oxford University Press, v. 502, n. 1, p. 1423–1432, 2021. ISSN 0035-8711. Citado 3 vezes nas páginas 30, 32 e 105.

OSSENKOPF, V. et al. Detection of interstellar oxidaniumyl: Abundant H₂O + towards the star-forming regions DR21, Sgr B2, and NGC6334. **Astronomy and Astrophysics**, v. 518, p. L111, jul 2010. ISSN 0004-6361. Disponível em: <<http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201014577>>. Citado na página 104.

PANYALA, N. R. et al. Formation of aluminium, aluminium nitride and nitrogen clusters via laser ablation of nano aluminium nitride. Laser desorption ionisation and matrix-assisted laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, n. 12, p. 1687–1693, 2011. ISSN 09514198. Citado na página 97.

PEREIRA, R. C. **DAnálise De Materiais Modificados Por Íons Energéticos: Estudo Da Radiólise De Moléculas Sólidas Por Espectroscopia De Infravermelho**. Tese (Doutorado) — Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Curso de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, Rio de Janeiro, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.

PEREIRA, R. C. et al. Radiolysis of N₂O:CO₂ ice by heavy ions: Simulation of cosmic ray effects. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, Oxford University Press, v. 478, n. 4, p. 4939–4951, 2018. ISSN 13652966. Citado na página 105.

PERIĆ, M.; PEYERIMHOFF, S. D. Ab initio investigation of the Renner-Teller effect in the X $2\text{I}\Pi$ electronic state of C_2H_2^+ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 9, p. 3685–3694, 1995. ISSN 00219606. Citado na página 86.

PETRENKO, V. F.; WHITWORTH, R. W. **Physics of Ice**. [S.l.: s.n.], 2010. ISBN 9780198518945. Citado na página 29.

PIECUCH, P. et al. **Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. v. 19. 1–6 p. (Progress in Theoretical Chemistry and Physics, December). ISBN 978-90-481-2595-1. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-2596-8>>. Citado na página 91.

PLAINAKI, C. et al. The H_2O and O_2 exospheres of Ganymede: The result of a complex interaction between the jovian magnetospheric ions and the icy moon. **Icarus**, Elsevier Inc., v. 245, p. 306–319, 2015. ISSN 10902643. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.09.018>>. Citado 2 vezes nas páginas 104 e 107.

PONCIANO, C. R. **Desenvolvimento de Espectrômetros de Massa por Tempo de Vôo para PDMS e MALDI. Aplicações de PDMS em Compostos Não Voláteis**. Tese (Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, 1998. Citado na página 25.

PONCIANO, C. R. et al. Cluster emission and chemical reactions in oxygen and nitrogen ices induced by fast heavy-ion impact. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 43, n. 11, p. 1521–1530, nov 2008. ISSN 10765174. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jms.1429>>. Citado 14 vezes nas páginas 26, 44, 47, 48, 50, 51, 52, 54, 57, 58, 59, 97, 100 e 102.

PRIETO, L. V. et al. The millimeter IRAM-30 m line survey toward IK Tauri. **Astronomy and Astrophysics**, v. 597, 2017. ISSN 14320746. Citado na página 105.

REMIJAN, A. J. et al. Detection of C_8H^- and Comparison with C_8H toward IRC +10 216. **The Astrophysical Journal**, v. 664, n. 1, p. L47–L50, 2007. ISSN 0004-637X. Citado na página 105.

RIBEIRO, F. A. de et al. Low-temperature chemistry induced by cosmic rays: Positive and negative ion desorption from nitrile-bearing astrophysical ice analogues. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 492, n. 2, p. 2140–2150, 2020. ISSN 13652966. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 100.

RIDGWAY, S. T. Jupiter: Identification of ethane and acetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 187, n. 1972, p. L41, jan 1974. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/181388>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 104.

RODRIGUEZ, R. M. **Estudo Teórico e Experimental de Agregados Iônicos $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_3^+$ Dessorvidos de Amônia Sólida Bombardeada por íons de 65 MeV**. Tese (Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,

Departamento de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Rio de Janeiro, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 100 e 103.

RUBIN, M. et al. Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature. **Science**, v. 348, n. 6231, p. 232–235, apr 2015. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaa6100>>. Citado na página 106.

SCHENKEL, T. et al. Electronic sputtering of thin conductors by neutralization of slow highly charged ions. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 12, p. 2481–2484, 1997. ISSN 10797114. Citado na página 99.

SCHMITT, B.; BERGH, C. de; FESTOU, M. **Solar System Ices**. [s.n.], 1998. v. 227. 33–36 p. ISSN 16130073. ISBN 978-94-010-6209-1. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-5252-5>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

SEPERUELO DUARTE, E. et al. Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO. **Astronomy and Astrophysics**, v. 512, n. 12, p. 1–7, 2010. ISSN 14320746. Citado na página 31.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 77–98 p. ISBN 9780470447710. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470447710>>. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 76.

SIVARAMAN, B. et al. Electron irradiation of solid nitrous oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 460, n. 1-3, p. 108–111, 2008. ISSN 00092614. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

STERN, S. A. et al. The Pluto system: Initial results from its exploration by New Horizons. **Science**, v. 350, n. 6258, oct 2015. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad1815>>. Citado na página 106.

STRAZZULLA, G. Cosmic ion bombardment of the icy moons of Jupiter. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier B.V., v. 269, n. 9, p. 842–851, 2011. ISSN 0168583X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.093>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 104.

STRAZZULLA, G. et al. Ion irradiation of frozen C₂H_n (n = 2, 4, 6). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 191, n. 1-4, p. 714–717, 2002. ISSN 0168583X. Citado na página 19.

STULIK, D. et al. Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. V [1]. Oxygen. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 53, n. C, p. 341–344, 1983. ISSN 00207381. Citado na página 48.

SUNDQVIST, B.; MACFARLANE, R. D. Plasma Desorption Mass Spectrometry. 1985. Citado na página 26.

SWINGS, P. Considerations Regarding Cometary and Interstellar Molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 95, p. 270, 1942. ISSN 0004-637X. Citado na página 105.

SWINGS, P.; PAGE, T. THE SPECTRUM OF COMET BESTER (1947k)* P. Swings and Thornton Page University of Liège, McDonald and Yerkes Observatories Received January 16, 1950. 1950. Citado na página 104.

TONUMA, T. et al. Positive and negative cluster ions and multiply charged ions produced from frozen nitrogen, carbon monoxide and oxygen molecules under energetic, heavy-ion impact. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 135, n. 2-3, p. 129–137, 1994. ISSN 01681176. Citado na página 48.

TSEGAW, Y. A. et al. Formation of Hydroxylamine in Low-Temperature Interstellar Model Ices. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 40, p. 7477–7493, 2017. ISSN 15205215. Citado na página 96.

URBASSEK, H. M. Sputtered cluster mass distributions, thermodynamic equilibrium and critical phenomena. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 31, n. 4, p. 541–550, jun 1988. ISSN 0168583X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0168583X88904533>>. Citado na página 100.

WAGNER, M. et al. Secondary ion emission from frozen alkanes and benzene induced by MeV-ion impact. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 82, n. 2, p. 362–378, 1993. ISSN 0168583X. Citado 2 vezes nas páginas 101 e 103.

WEHINGER, P. A. et al. Identification of H₂O in the Tail of Comet Kohoutek (1973f). **The Astrophysical Journal**, v. 190, n. 1, p. L43, may 1974. ISSN 0004-637X. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/181500>>. Citado na página 104.

WELLBROCK, A. et al. Heavy negative ion growth in Titan's polar winter. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 490, n. 2, p. 2254–2261, dec 2019. ISSN 0035-8711. Disponível em: <<https://academic.oup.com/mnras/article/490/2/2254/5572491>>. Citado na página 106.

WYROWSKI, F. et al. First interstellar detection of OH⁺. **Astronomy and Astrophysics**, v. 518, n. 14, p. 1–5, 2010. ISSN 00046361. Citado na página 104.

YANG, T. et al. Theoretical Prediction of CH_n Crystal Structures under High Pressures. **Crystals**, v. 11, n. 12, p. 1499, dec 2021. ISSN 2073-4352. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4352/11/12/1499>>. Citado na página 89.

ZARVIN, A. E.; KALYADA, V. V.; KHUDOZHITKOV, V. E. Features of molecular-beam mass spectrometry registration of clusters in underexpanded supersonic jets. **Thermophysics and Aeromechanics**, v. 24, n. 5, p. 671–681, 2017. ISSN 15318699. Citado na página 97.