



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## PROJETO DE PESQUISA

DOUTORADO

### ***ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS HÍBRIDAS EM MISTURAS DE GELOS MOLECULARES SUBMETIDOS À RADIAÇÕES IONIZANTES***

**Marcelo Girardi Schappo**  
**Matrícula: 20110013-9**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lucio S. Farenzena

## 1.0 – Introdução:

### 1.1 – Justificativa:

Os astrônomos estão em uma grande fase de exploração de corpos pertencentes ao Sistema Solar exterior. Analisam suas características de temperatura, atmosfera, composição, etc. Devido as baixas temperaturas em que se encontram, diversos desses corpos são essencialmente formados pela condensação de moléculas abundantes de relativa simplicidade química, como, por exemplo,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , entre outras. Estes sólidos são então referidos como “gases condensados” ou simplesmente “gelos”. Como referência, em alguns ambientes de interesse astrofísico, como cometas, superfícies das luas dos planetas jovianos e o meio interestelar, as temperaturas são baixas, ficando tipicamente na ordem de dezenas de Kelvin ou menos. Nestes corpos, frequentemente a superfície está exposta a uma série de radiações ionizantes que vagam pelo espaço: raios ultra-violeta, vento solar (prótons e partículas alfa energéticas) e raios cósmicos. A interação da radiação ionizante com superfícies causa uma série de efeitos no material irradiado, como, por exemplo, rearranjo atômico e molecular, aquecimento localizado, criação de radicais livres que podem se recombinar formando novas moléculas, e enfim a ejeção de parte do material, fenômeno este chamado de dessorção. A dessorção iônica pode ser quantificada através da espectrometria de massa por tempo de voo, esta sendo a principal técnica analítica envolvida neste projeto. Em seguida, descreveremos tanto o princípio de funcionamento da técnica, quanto o processo de análise dos dados experimentais.

### 1.2 – Fenômeno de Dessorção:

Pode-se pensar em “dessorção” como o contrário de “absorção”, ou seja, é o processo a que chamamos a ejeção de átomos, moléculas, aglomerados de moléculas, etc, de uma superfície. Essa ejeção compõe matéria neutra e matéria ionizada (tanto positiva quanto negativamente).

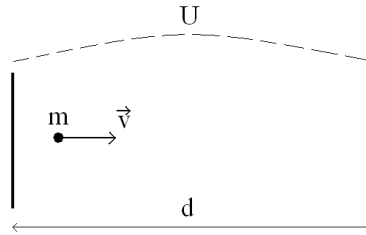
Nas superfícies de cometas, asteróides, planetas, satélites naturais, etc, a chegadas de íons energéticos que podem causar dessorção é relativamente baixa, mas o tempo de exposição pode chegar a dezenas de milhares de anos. Em laboratório, não temos todo esse tempo disponível para analisar, então o que fazemos, numa tentativa de

obter resultados equivalentes, é aumentar a taxa de chegada dos íons responsáveis pela dessorção.

## 2.0 – Técnica *ToF* para Medida de Dessorção:

Para fazer as medidas e estudar os resultados do processo de dessorção, utilizamos espectrometria de massa por tempo de voo, chamada de *ToF*, que do inglês significa *Time-of-Flight*. Essa técnica consiste basicamente em medir o tempo que um determinado íon leva para atravessar uma região que está submetida a uma diferença de potencial fixa. Quanto mais tempo ele levar para atravessar a região, maior será a massa indicada pelo espectrômetro para aquele íon.

Para explicitarmos a relação existente entre o tempo de voo do íon e a sua massa, utilizamos a idéia de que a energia cinética que ele irá adquirir no caminho será proveniente do trabalho elétrico realizado pelo campo elétrico estabelecido na região submetida à diferença de potencial, conforme esquematizado na figura 2.1.



**Figura 2. 1 – Esquema demonstrativo da técnica de *tempo-de-voo*.**

$$E_c = W$$

$$\frac{m.v^2}{2} = q.U$$

Mas  $v$  é a razão entre  $d$  e o tempo de voo, *ToF*:

$$ToF = \sqrt{\frac{m.d^2}{2.q.U}}$$

Supondo que  $q$  seja constante e igual a carga do íon, as demais também permanecem constante por construção, e, portanto, se pode fazer a seguinte linearização:

$$ToF = A.\sqrt{m} + B$$

Agora fica clara a proporcionalidade existente entre o tempo de voo do íon na região com d.d.p. e a sua massa. E esta é a essência da técnica de tempo de voo para se fazer espectrometria de massa.

### 3.0 – Objetivos:

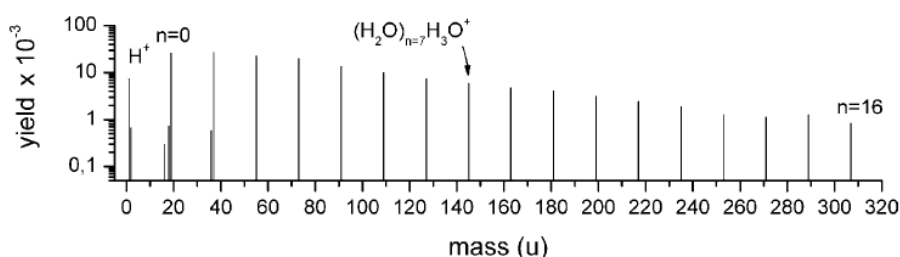
Durante os trabalhos desenvolvidos no mestrado, utilizando a mesma técnica apresentada neste projeto, analisamos a dessorção iônica a partir de gelo de água pura. Percebemos as diferenças na quantidade de material dessorvido quando se altera o tamanho da camada de gelo formada, o tipo de íon primário utilizado, e também o estado de ionização deste íon primário que colide contra o gelo. No entanto, ao se analisar um gelo puro, o material dessorvido será uma série de agregados iônicos e moleculares compostos apenas pelos átomos existentes no substrato. Mas o interesse se torna maior, principalmente em termos astrofísicos, quando se analisa a combinação de substâncias para formar o gelo, pois as interações com ultravioleta, infravermelho ou raios cósmicos, pode dar origem a formação de agregados híbridos que são ejetados da amostra por indução do impacto dos íons primários e analisados com espectrometria de massa por tempo-de-voo.

Sendo assim, nossos objetivos atuais são analisar as misturas de gases condensados, em especial a mistura  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , onde os componentes básicos das moléculas orgânicas estão presentes: carbono e hidrogênio. E seguiremos tentando analisar se há possibilidade de material orgânico se formar a partir deste substrato interagindo com radiações ionizantes. A grande motivação por trás destes estudos envolvendo esta mistura específica de gelo está na busca de uma possível via alternativa para a origem dos compostos orgânicos no universo (pelo menos os mais simples deles): interação de gelos inorgânicos e radiação de diversos tipos, ambos presentes em abundância pelo cosmos.

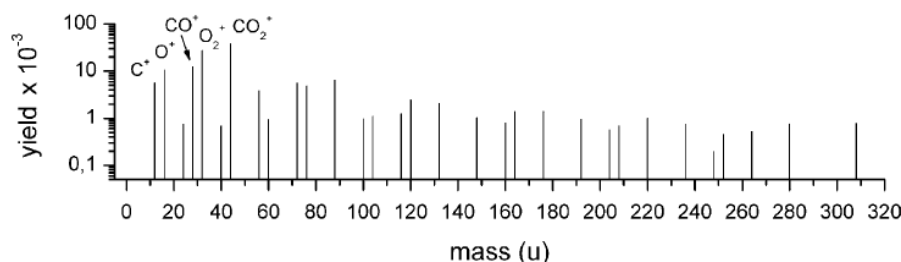
### 4.0 – Referencial Teórico Básico:

Dados preliminares envolvendo espectrometria de massa por tempo-de-voo para gelos de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  puros e misturados já se encontram na literatura, e vamos demonstrá-los a seguir para descrever e exemplificar nossa proposta de trabalhos.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os espectros de massa<sup>1</sup> para gelos individuais de água e dióxido de carbono, respectivamente. Esses espectros são de íons e agregados iônicos positivamente carregados, à temperatura próxima de 80K, bombardeados com nitrogênio,  $N^{2+}$ , à energia de 1,7MeV. A partir deles, é possível extrair a chamada série de agregados iônicos característicos para cada um deles. No caso da água, o espectro positivo<sup>2</sup> é composto dos aglomerados  $(H_2O)_nH_3O^+$ . Já no caso do dióxido de carbono, os agregados são do tipo  $(CO_2)_nR^+$ , onde R é a parte carregada do agregado, que pode ser C, O, CO,  $O_2$  ou  $CO_2$ .



**Figura 4. 1 – Espectro de massa para  $H_2O$ , bombardeada com  $N^{2+}$  (1,7MeV) a 80K.**



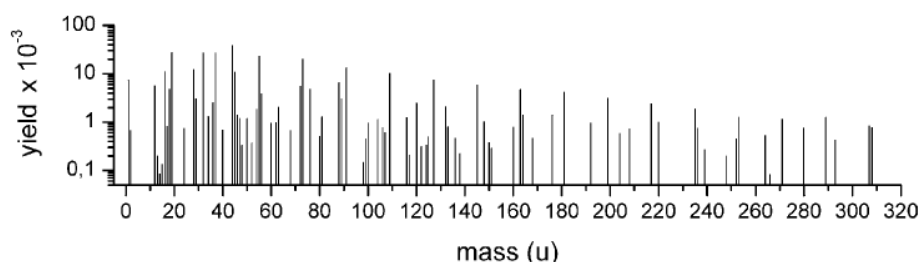
**Figura 4. 2 – Espectro de massa para  $CO_2$ , bombardeado com  $N^{2+}$  (1,7MeV) a 80K.**

A partir dos espectros individuais, nós constituímos a primeira técnica de análise da mistura de gelos, pois tendo o espectro da mistura, podemos subtrair os picos correspondentes aos aglomerados característicos de cada componente e, com isso, teremos somente os picos dos chamados agregados híbridos, cuja formação é contribuição mútua dos espécimes químicos presentes no substrato. A figura 4.3 está mostrando o espectro colhido com gelo da mistura  $CO_2-H_2O$ , na proporção de 9% de

<sup>1</sup> Nos gráficos apresentados, a grandeza *yield* é o chamado *rendimento de desorção*, ou seja, a quantidade de íons ou agregados de cada tipo encontrado que fora ejetada para cada impacto primário.

<sup>2</sup> Todos os espectros para agregados positivamente carregados podem ser repetidos para se fazer análise dos agregados negativamente carregados, mas, por uma questão de escolha apenas, optamos por apresentar os espectros dos agregados iônicos positivos neste projeto.

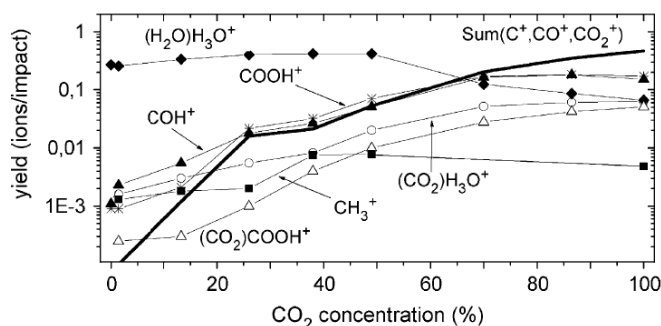
água, bombardeado com o mesmo tipo de projétil, energia, e temperatura dos casos anteriores.



**Figura 4. 3 – Espectro da mistura de gelos  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , com 9% de  $\text{H}_2\text{O}$ .**

Com base nessa técnica da subtração dos picos característicos, podemos perceber que os picos híbridos apresentados nesta mistura específica de gelos e nestas condições experimentais são do tipo  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{CO}_2)_n\text{R}^+$ , onde, novamente, R é a parte que sai ionizada, e pode ser H, C, O, CO,  $\text{O}_2$  ou  $\text{CO}_2$ . Alguns agregados orgânicos também são ejetados desta mistura, entre eles citamos a série  $\text{C}_n\text{H}_m^+$  (especialmente  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  e  $\text{CH}_4^+$ ), que podem servir como indicadores de material orgânico formado.

Outra análise interessante é variar a quantidade relativa entre cada um dos gases condensados que comporão o gelo no substrato. A consequente variação que se apresentará no rendimento de dessorção para cada agregado pode indicar se o seu mecanismo de formação é mais favorecido por um ou por outro componente da mistura de gelos. É isso que apresentamos na figura 4.4. Percebemos, por exemplo, que à medida que a concentração de  $\text{CO}_2$  aumenta, o pico  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$  diminui suas contagens em uma ordem de grandeza, ao passo que os agregados compostos exclusivamente de carbono e oxigênio ( $\text{C}^+$ ,  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$ ) têm uma subida acentuada de quase quatro ordens de grandeza.



**Figura 4. 4 – Rendimento de dessorção variando com a concentração de  $\text{CO}_2$ .**

Esses dados foram feitos apenas com os respectivos gelos misturados fisicamente (durante a deposição no substrato metálico resfriado), e modificados somente pelo projétil incidente, indutor da dessorção. Neste projeto iremos intensificar a modificação introduzida nos gelos de forma controlada, ou seja, repetir as mesmas análises de espectrometria de massa por tempo-de-voo para os gelos em duas situações: *antes* e *depois* de irradiá-los com UV ou íons energéticos, com o intuito de quantificar a formação de novos agregados híbridos, induzidos por reações moleculares no substrato devido à radiação ionizante.

A modificação e análise das amostras devem ser feitas em dois diferentes laboratórios nacionais: i) acelerador *Van de Graaff* da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), onde estão disponíveis íons primários para modificação do gelo e análise da superfície por espectrometria de massa, e um espectrômetro infravermelho (FTIR) que quantificará a formação de moléculas híbridas no “volume” (“bulk”) dos gelos, e ii) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde está disponível um espectrômetro de massa por tempo-de-voo utilizando como íon primários os fragmentos da fissão nuclear do califórnio,  $^{252}\text{Cf}$ , além da fonte de radiação UV proveniente do próprio anel principal ou de lâmpadas de hidrogênio e hélio.

## 5.0 – Atividades a Serem Desenvolvidas:

Durante o curso de doutorado, pretende-se desenvolver as seguintes atividades:

- Frequência às disciplinas do curso de pós-graduação;
- Revisão bibliográfica pertinente ao projeto de pesquisa;
- Desenvolvimento e operação dos experimentos no LNLS e na PUC-Rio;
- Tratamento e análise de dados;
- Elaboração de artigos científicos;
- Participação em seminários do grupo de pesquisa;
- Participação em congressos científicos;
- Elaboração e defesa de tese.

## 6.0 – Referências Bibliográficas:

- SCHAPPO, M.G. *Análise da Distribuição de Agregados Iônicos da Dessorção de Gelo de Água*. Dissertação de Mestrado. UFSC, 2011;
- FARENZENA, L.S., *et al.* *International Journal of Mass Spectrometry*, **243**, 85-93;
- PONCIANO, C.R., *et al.* *International Journal of Mass Spectrometry*, **244**, 41-49;
- HAKANSSON, P., 1993, *Matematisk-fysiske Meddelelser*, **43**, 593-622;
- JOHNSON, R.E., 1999, *Brazilian Journal of Physics*, **29**, 3, 444-449;
- FARENZENA, L.S., P. IZA, R. MARTINEZ, F.A. FERNANDEZ-LIMA, E. SEPERUELO DUARTE, G.S. FARAUDO, C.R. PONCIANO, E.F. da SILVEIRA, M.G.P. HOMEM, A. NAVES de BRITO, K. WIEN, 2005, *Earth, Moon, and Planets*, **97**, 311-329;
- HAKANSSON, P., 1999, *Brazilian Journal of Physics*, **29**, 3, 422-427.